

MÓDOSÍTOTT TITANÁT NANOCSSÖVEK SZERKEZETE ÉS
STABILITÁSA: IONCSERE, ADALÉKOLÁS ÉS
HETEROSTRUKTÚRÁK

Ph.D. értekezés

BUCHHOLCZ BALÁZS

Témavezető:

Dr. Kónya Zoltán

Kémia Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2019

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	2
ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK.....	4
1. BEVEZETÉS	5
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	6
2.1 A TITANÁT NANOCSCÖVEK SZERKEZETE ÉS MORFOLÓGIÁJA	6
2.2 A TITANÁT NANOCSCÖVEK STABILITÁSA	7
2.2.1 A nátrium-trititanát termikus stabilitása	8
2.2.2 A hidrogén-trititanát termikus stabilitása	10
2.3 AZ ANATÁZ-RUTIL FÁZISÁTALAKULÁS	11
2.3.1 Az adalékolás hatása az anatáz-rutil fázisátalakulásra.....	12
2.4 HETEROGÉN FOTOKATALÍZIS	14
2.4.1 Érzékenyítési lehetőségek	17
2.4.1.1 Adalékolás.....	18
2.4.1.1.1 Önadalékolás	18
2.4.1.1.2 Kation adalékolás.....	18
2.4.1.1.3 Anionos adalékolás	19
2.4.1.1.4 Nitrogénadalékolási módszerek	20
2.4.1.2 Heterostruktúrák	22
2.4.1.2.1 Félvezető-félvezető heterostruktúrák	22
2.4.1.3 Bizmut- és antimon-oxiklorid.....	24
2.4.1.3.1 Bizmut-oxiklorid	24
2.4.1.3.2 Antimon-oxiklorid	24
2.4.2 Festékbontás és festékezzékenyítés	25
3. CÉLKIZŰZÉS.....	27
4. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	28
4.1 A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK.....	28
4.2 PROTONÁLT TITANÁT NANOCSCÖVEK ELŐÁLLÍTÁSA	28
4.3 TITANÁT NANOCSCÖVEK IONCSERÉJE BIZMUTTAL ÉS/VAGY ANTIMONNAL	29
4.4 NITROGÉNADALÉKOLÁSI KÍSÉRLETEK.....	29
4.4.1 Termikus adalékolás	29
4.4.2 Ionimplantációs módszerek	30
4.4.2.1 Nitrogén-ion bombázás	30
4.4.2.2 N ₂ és NH ₃ plazmakezelés	30
4.5 HETEROSTRUKTÚRÁK ELŐÁLLÍTÁSA	30
4.5.1 Bizmut-oxiklorid/titanát rendszerek	30
4.5.2 Antimon-oxiklorid/titanát rendszerek.....	31
4.6 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	32
4.6.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és területhatárolt elektrondiffrakció (SAED)	32
4.6.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)	32
4.6.3 Röntgendiffraktometria (XRD).....	32
4.6.4 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS).....	33
4.6.5 Raman-spektroszkópia.....	33
4.6.6 Fourier-transzformációs diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFTS).....	34
4.6.7 UV-látható spektroszkópia (UV-Vis, DR-UV-Vis)	34
4.6.8 Nitrogénadszorpció mérések.....	35
4.6.9 Metilnarancs elszíntelenítési reakciók	35
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	37
5.1 BIZMUT ÉS/VAGY ANTIMON TARTALMÚ TITANÁT NANOCSCÖVEK SZERKEZETE ÉS STABILITÁSA	37
5.1.1 Kvalitatív elemanalízis EDS segítségével.....	37

5.1.2 Morfológiai vizsgálatok TEM segítségével.....	37
5.1.3 Szerkezetvizsgálat XRD-vel és Raman spektroszkópiával	40
5.2 NITROGÉNNEL ADALÉKOLT TITANÁT NANOCSCÖVEK VIZSGÁLATA: SZERKEZET ÉS STABILITÁS	45
5.2.1 Termikus adalékolás	45
5.2.1.1 Részecskeméret, morfológia és kémiai környezet vizsgálata	45
5.2.1.1.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	45
5.2.1.1.2 Elemanalízis és kémiai környezet vizsgálata EDS, XPS és DRIFTS módszerekkel.....	47
5.2.1.2. Stabilitás vizsgálat.....	50
5.2.1.2.1 Részecskeméret változás (TEM)	50
5.2.1.2.2 A kerekdedség változása (SEM)	51
5.2.1.2.3 Fázisátalakulások (XRD)	53
5.2.2 Ionimplantációs módszerek	56
5.2.2.1 Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatok (XPS)	57
Morfológia és szerkezet vizsgálata (SEM, XRD)	61
5.3 TITANÁT NANOCSCŐ ALAPÚ HETEROOSZTRUKTÚRÁK.....	63
5.3.1 Titanát nanocső hordozós bizmut-oxiklorid heterosztruktúra.....	63
5.3.1.1 Részecskeméret és morfológia	63
Fajlagos felület és pórusméret eloszlás	63
5.3.1.2 Szerkezetvizsgálat	65
5.3.1.3 Elemanalízis	68
5.3.1.4 Optikai tulajdonságok.....	71
5.3.1.5 Fotokatalitikus tesztreakciók	72
5.3.1.6 Mechanizmus.....	74
5.3.2 Titanát nanocső és titán-dioxid hordozós antimon-oxiklorid heterosztruktúrák	77
5.3.2.1 Részecskeméret és morfológia	77
5.3.1.2 Elemanalízis	80
5.3.1.3 Szerkezetvizsgálat	80
5.3.1.4 Optikai tulajdonságok.....	84
5.3.1.5 Fotokatalitikus tesztreakciók	87
5.3.1.6 Mechanizmus.....	88
6. ÖSSZEFOGLALÁS	90
7. SUMMARY	93
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	96
IRODALOMJEGYZÉK	97
MELLÉKLETEK.....	111

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

1D	Egydimenziós
ARF	Anatáz-rutil fázisátalakulás
B-TiO ₂	Monoklin (béta) titán-dioxid
CB	Vezetési sáv (<i>Conduction Band</i>)
VB	Vegyértéksáv (<i>Valence Band</i>)
E _g	Tiltott sáv energia
PTFE	Poli(tetrafluoretilén)
RPM	Fordulat/perc (<i>rotation per minute</i>)
TiONT	Protonált titanát nanocső
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
HRTEM	Nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
SAED	Területhatárolt elektrondiffrakció
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektrometria
XRD	Röntgendiffraktometria
XPS	Röntgen-fotoelektron spektroszkópia
DRIFTS	Fourier-transzformációs diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia
UV-Vis	UV-látható spektrofotometria
DR-UV-Vis	Diffúz reflexiós UV-látható spektrofotometria
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
TSE	Tensile Strength Effect
SETOV	Egy-elektron csapdázásával kialakított oxigén hibahelyek (<i>single-electron trapped oxygen vacancies</i>)

1. BEVEZETÉS

Napjaink környezeti kihívásaira az anyagtudomány is keresi a megoldásokat. Az évről-évre emelkedő légköri CO₂ koncentráció, vagy a fosszilis energiahordozó készleteink kimerülése olyan problémákat vetnek fel, melyekre az emberiségnek rövid időn belül megoldást kell találnia. Az elmúlt évtizedben a napelemek elérték a közel 30%-os hatásfokot, a CO₂ hasznosítására pedig már a Szegedi Tudományegyetemen is több módszert, illetve anyagot fejlesztettek ki.

A vegyiparban számos kémiai reakció katalizátorok segítségével játszódik le. Ezek a rendszerek jellemzően hőmérséklet-aktiváltak, azaz hőközléssel lehet elérni azt az aktiválási energiát, ami a reakció lejátszódásához szükséges. Napjainkban olyan katalizátorok fejlesztése zajlik, melyek hőközlés helyett fénybesugárzással aktiválhatók. Az ilyen anyagokat fotokatalizátoroknak nevezzük. A fotokatalízis jelenségével már a XX. század első felében is foglalkoztak, de az igazi áttörést *Fujishima* és *Honda* 1972-ben bemutatott fotoelektrokémiai tanulmánya jelentette, melyben TiO₂ munkaelektrodon fénybesugárzás hatására lejátszódó vízbontásról számoltak be. Hamarosan a TiO₂ vált a világ egyik leginkább kutatott félvezetőjévé.

Az 1980-as években fokozatosan beépült a nanotechnológia is az anyagtudomány szemléletébe, mely azokat az anyagokat tárgyalja, melyeknek a tér legalább egy irányába 100 nm-nél kisebb a kiterjedésük, vagy a méretkontroll hatására megváltoznak a fizikai, kémiai tulajdonságaik a tömbfázishoz képest. A '90-es évek a nanocsövek évtizede volt. 1991-ben *Iijima* szén nanocsövekről szóló tanulmányával (több mint 30000 független hivatkozás!) a tudomány figyelmét a szervesetlen nanocsövek irányába terelte.

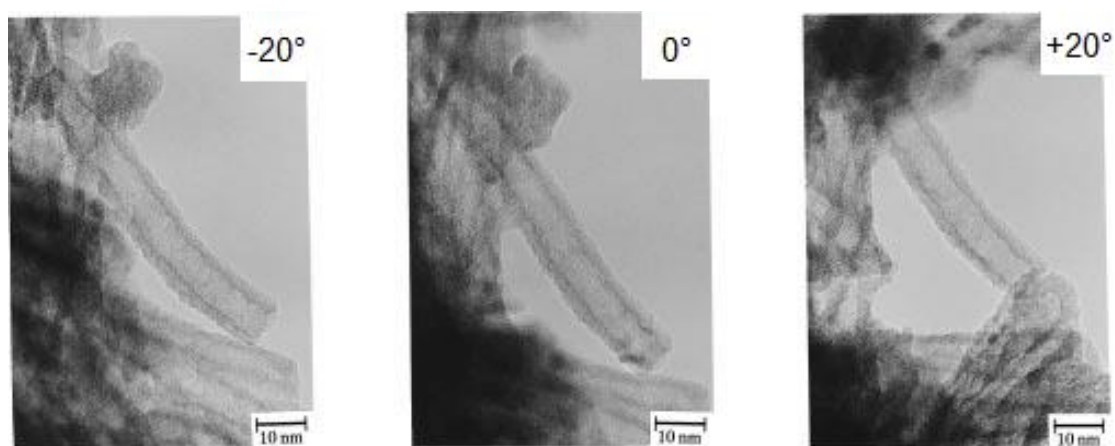
Kasuga 1998-ban számolt be az alkáli hidrotermális szintézissel előállítható titanát nanocsövekről, melyeknek napjainkra számos felhasználási területe ismert, mint pl. akkumulátor fejlesztés, szenzorika, orvosi biotechnológia, vagy fotokatalízis.

Dolgozatomban bemutatom a protonált titanát nanocsövek és a TiO₂ közötti szerkezeti hasonlóságokat, illetve további analógiákat, melyek segítségével potenciális titán-oxid – jelen esetben titanát és TiO₂ – alapú fotokatalizátorok állíthatók elő.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

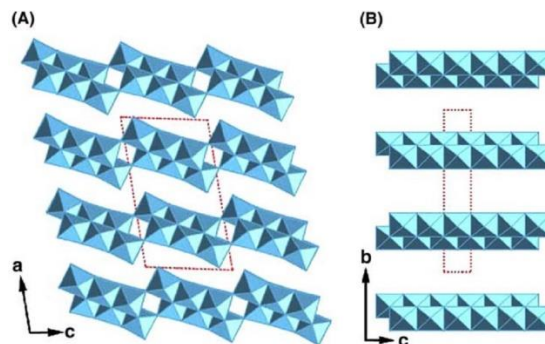
2.1 A titanát nanocsövek szerkezete és morfológiája

Az alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek felfedezése *Kasuga* nevéhez köthető.¹ Munkatársaival nagy fajlagos felületű TiO_2 -t szerettek volna előállítani, így javítva annak fotokatalitikus tulajdonságait. A felületnövelést az általuk előállított néhány száz nanométer méretű titán-dioxid szilícium-dioxiddal való adalékolásával kívánták elérni, de a szerkezetbe beépült SiO_2 mennyiségével a TiO_2 fotokatalitikus aktivitása fokozatosan csökkent. Miután a szilícium-dioxidot nátrium-hidroxiddal kioldották a rendszerből, morfológiai változást tapasztaltak: ~ 8 nm átmérőjű, és ~ 100 nm hosszúságú csőszerű képződmények jelentek meg a mintában, mint ahogy az az 1. ábrán is látható.



1. ábra A titanát nanocsövekről készült első TEM felvételek.¹ A mintatartót $\pm 20^\circ$ -kal elforgatva a tubuláris morfológia bizonyítható.

További kísérleteket végezve megállapították, hogy ez az eddig ismeretlen nanoszerkezet SiO_2 jelenléte nélkül is kialakulhat, szerkezetét pedig az elektrondiffrakciós felvételekből a titán-dioxid anatáz formájaként azonosították. Ezt később a *Peng* csoport EELS vizsgálattal korrigálta. Az általuk javasolt, és a mai napig elfogadott összetétel a $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (nátrium-trititanát).² Az anyag pontos szerkezete még napjainkra sem ismert. A trititanát szerkezetet a 2.a ábra szemlélteti, melyet gyakran a 2.b ábrán látható lepidokrit torzult oktaédes szerkezetéhez hasonlítanak.³ Utóbbi elgondolás ugyanakkor kérdéses, miután elméleti vizsgálatok kimutatták, hogy a lepidokrit nanocsövek stabilitása sokkal kisebb, mint a trititanaté.⁴

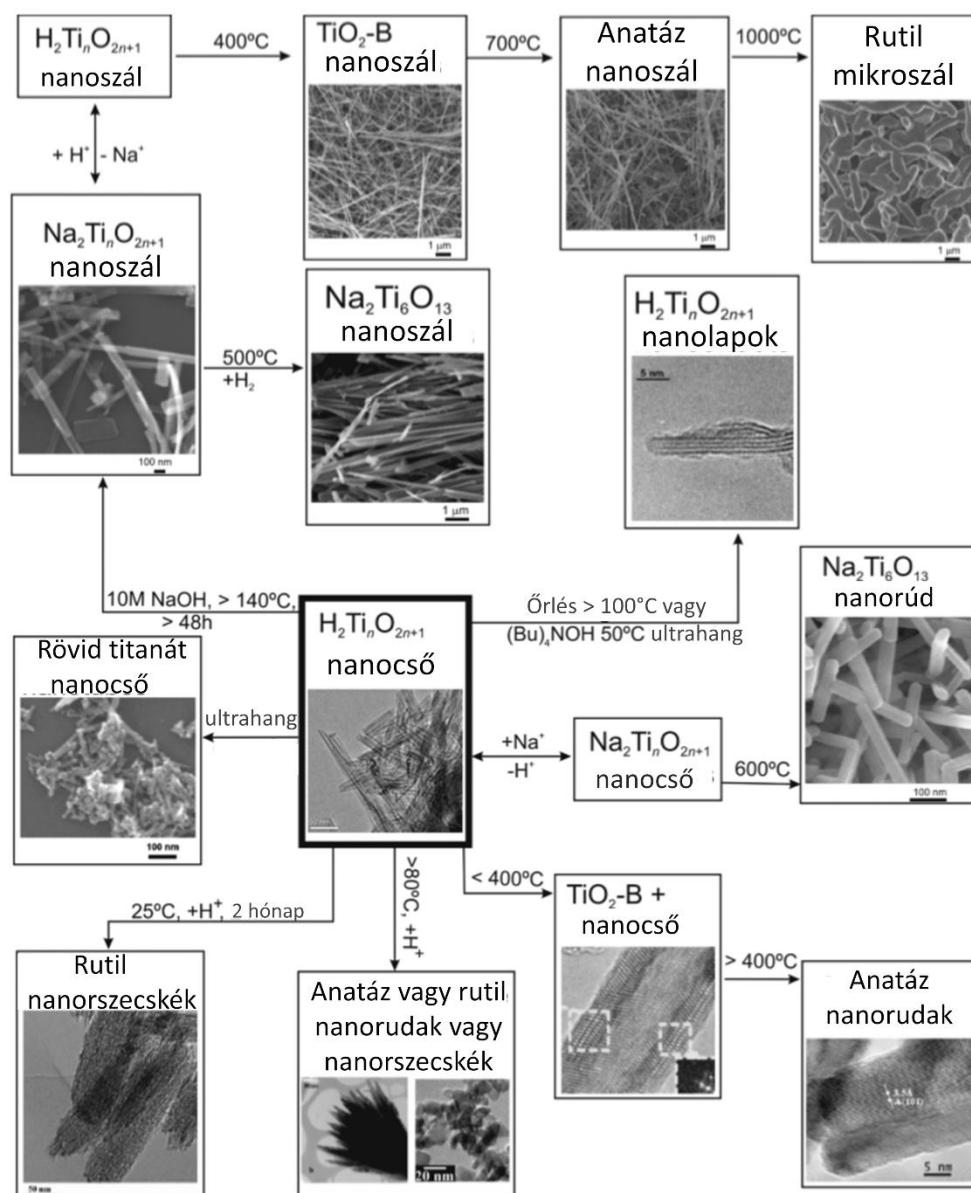


2. ábra A trititanát (a) és a lepidokrit szerkezeti modellje. A vörös vonalak jelölik az elemi cellákat.³

A trititanát szerkezetben három TiO_6 oktaéder az élénél kapcsolódik egymáshoz, ezek a hármas egységek a csúcsaiknál csatlakoznak. A rétegek között kialakult negatív többlettöltését kationok semlegesítik.²

2.2 A titanát nanocsövek stabilitása

Az alkáli hidrotermális szintézissel előállított titanát nanoszerkezetek nátrium-ionokban gazdagok, ami meghatározó a nanocsövek szerkezeti is morfológiai stabilitásának szempontjából. Ezek azonban ioncsere útján különböző kationokra cserélhetők.⁵ A 3. ábrán néhány példa látható, hogy a protonált titanát nanocsövek, melyekkel a dolgozatban foglalkozunk, milyen módszerekkel alakíthatók át különböző szerkezetű titanátokká vagy titán dioxidokká, illetve hogyan változik meg ennek hatására morfológiájuk. A $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ összegképlettel (is) felírható szerkezet savas környezetben anatáz vagy rutil nanorudakká, vagy nanorészecskékké alakul át $80\text{ }^\circ\text{C}$ -felett.^{6,7} $400\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés hatására B- TiO_2 (monoklin TiO_2) nanocsövek, afelett pedig anatáz nanorudak alakulnak ki. Az 1D morfológia magasabb hőmérsékleten is megőrizhető, amennyiben a $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ nanocsöveket $140\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő alkáli hidrotermális szintézissel szálas morfológiájú $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ szerkezetté alakítjuk át, melyekből $500\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés hatására nátrium hexatitanát nanoszálak ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{11}$), vagy reprotonálás után $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ nanoszálak keletkeznek.⁸ A protonált struktúrából $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on B- TiO_2 nanoszálak állíthatók elő.⁹ Magasabb hőmérsékleteken anatáz nanoszálak illetve rutil mikroszálak keletkeznek.¹⁰ Nátrium-ioncsere után a $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ nanocsövek $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on nátrium-hexatitanát nanorudakká alakulnak át.¹¹ Örléssel, vagy megfelelő közegben végzett ultrahangos kezelésekkal $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ nanolapok állíthatók elő, az utóbbi módszer estében vizes közegben a nanocsövek rövidülése érhető el.¹²



3. ábra Protonált titanát nanocsövek szerkezetének és morfológiájának változása fizikai és/vagy kémiai módosítások hatására.¹²

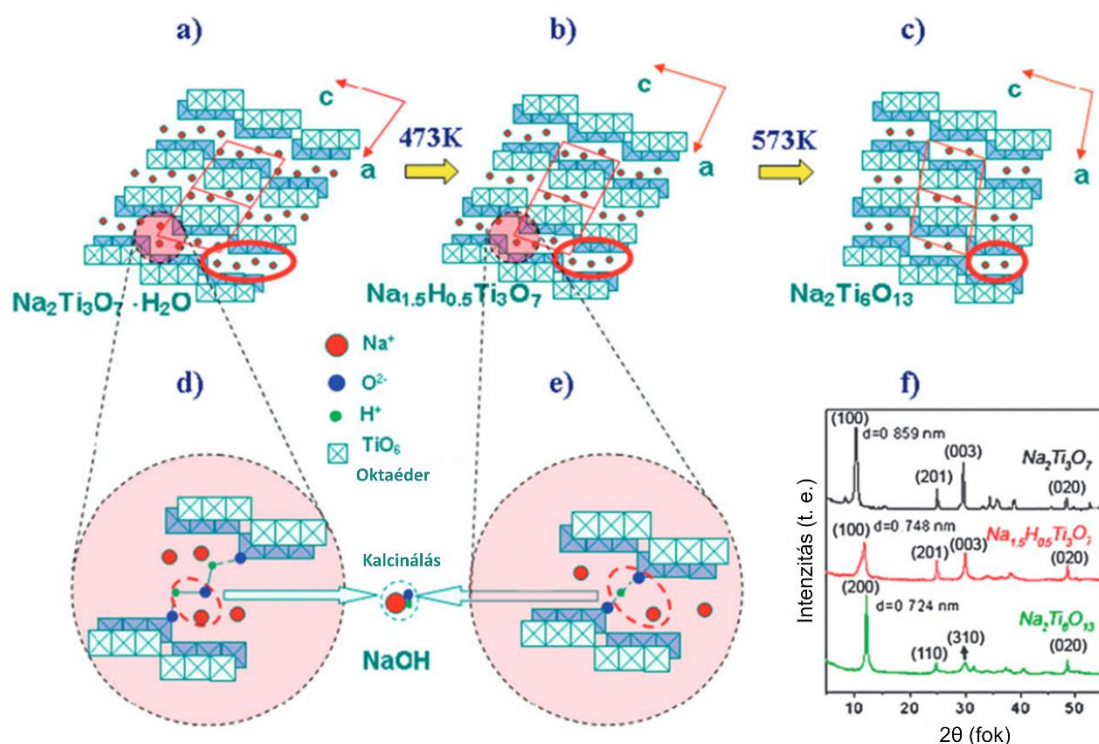
A fenti példákból világos, hogy a protonált trititanátból különböző titán-dioxidok állíthatók elő, míg a nátriumforma esetén nátrium-titanátok képződnek $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ összegképlettel felírható összetételben.

2.2.1 A nátrium-trititanát termikus stabilitása

A nátrium-trititanátból különböző kationok és hőkezelési hőmérsékletek hatására változatos titanát szerkezetek állíthatók elő. Például lítium-ioncsere után 500 °C-os hőkezeléssel 1D spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,¹³ kálium esetén 600 °C-on pedig $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.¹⁴ Az alkáli fémek hőmérséklet-indukált trititanát-hexatitanát fázisátalakulásának egy lehetséges értelmezését Yang és munkatársai írták le.¹⁵ Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal

megállapították, hogy 200 °C-os hőkezelés hatására a nátrium-trititanát (100) reflexiója a nagyobb 2θ értékek felé tolódott el, ami az oktaéder szalagok közötti rétegtávolság csökkenését jelenti (4.f ábra). Ez a szerkezet a $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_7$ összegképlettel írható fel. A mechanizmust azzal magyarázták, hogy a kiindulási trititanát rétegeiben víz is található ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$), mely cikkszálak struktúrában elhelyezkedő oktaéderek sarkaival alkotott hidrogénkötések formájában van jelen (4.d ábra). Kalcinálás során a szerkezeti víz nátrium-hidroxidként távozik a rendszerből, melynek hatására a réteges szerkezetet alkotó oktaéderek csúcsai egymáshoz kapcsolódnak és a 4.c ábrán látható módon alagútszerű póruscsatornákat alakítanak ki.

A kiindulási Na/H arány meghatározó a fázisátalakulás szempontjából. Amennyiben a rendszer 0,1-0,15 at.% Na-ot tartalmaz, hőkezelés hatására a nitrogén a felületen szegregálódik, a szerkezet pedig TiO_2 -vé alakul át. Növelve a nátriumtartalmat kevert titán-dioxid/titanát rendszer jön létre, tovább fokozva pedig a tiszta nátrium-titanát felé tolható el a fázisátalakulás.¹⁶⁻¹⁸

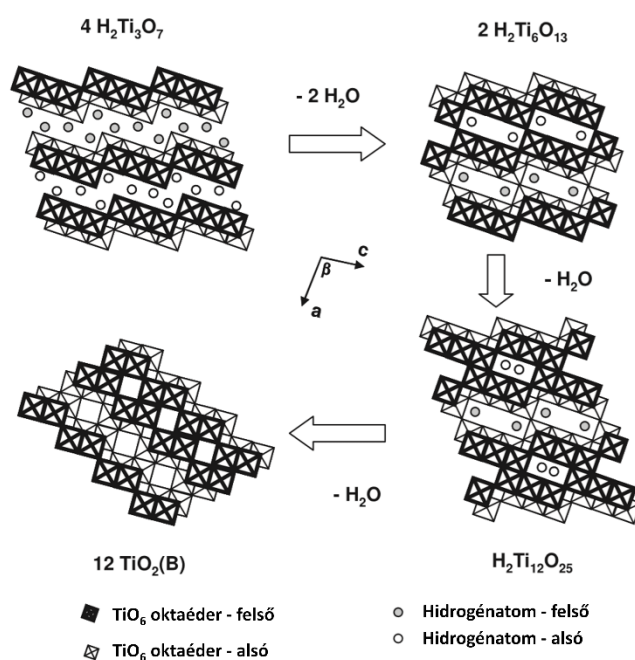


4. ábra Hőmérséklet-indukált trititanát-hexatitanát fázisátalakulás. 200 °C-os hőmérséklet hatására a réteges nátrium-trititanát (a és d) kristályvizet veszítve $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{Ti}_3\text{O}_7$ -tá alakul át (b), majd 400 °C-os hőkezelés hatására kialakul az alagútszerű póruscsatornákkal rendelkező nátrium-hexatitanát (c és e). Az f paneleken a fenti szerkezetek röntgen diffraktogramjai láthatók.¹⁵

A fenti mechanizmussal a kevésbé kutatott $\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ fázisátalakulás is értelmezhető, de $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ szerkezetváltozást már nem magyarázza.

2.2.2 A hidrogén-trititanát termikus stabilitása

A hidrogén-trititanát esetében a hexatitanát szerkezet nem stabil. *Morgado* és munkatársai tömbi és nanoméretű (titanát nanocsövek) $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ hőstabilitását vizsgálták és megállapították, hogy a már 250 °C-os hőkezelés hatására B- TiO_2 képződik, ami mellett különböző intermediereket azonosítottak. A fázisátalakulás sémája az 5. ábrán látható. Eszerint a trititanát vízkilépés során hexatitanáttá alakul át, majd további kondenzációval $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ képződik, végül kialakul a monoklin TiO_2 .⁹

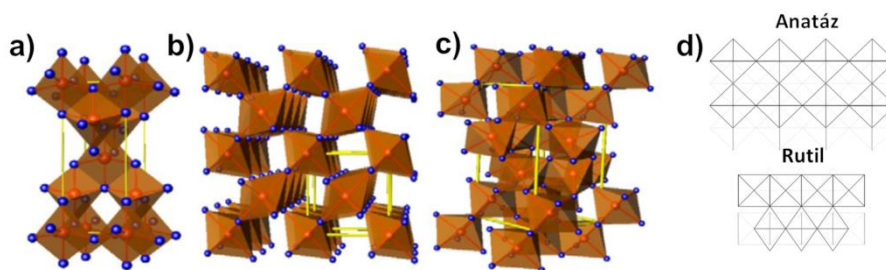


5. ábra A hidrogén trititanát hőmérséklet-indukált fázisátalakulása: $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ és $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ köztitermékek képződnek a B- TiO_2 szerkezet kialakulása során.⁹

A tömbi és nanoszerkezet fázisátalakulásainak egyes lépései megegyeznek, de a nanocsövek esetében a hexatitanát, illetve anatóz fázis megjelenését alacsonyabb hőmérsékleten tapasztalták (200 és 400 °C), mint a tömbi fázis esetében (250 és 550 °C). Megfelelő körülmények között a monoklin nanoszerkezet stabilizálható. *Armstrong* és munkatársainak sikerült alkáli hidrotermális módszerrel előállított protonált titanát nanocsövekből, 400 °C-on 5 órán át tartó hőkezeléssel tisztán B- TiO_2 szerkezetű nanocsöveket és nanoszálakat előállítani. Kísérletei során 10 M-nál nagyobb koncentrációjú NaOH oldattal és 72 órás szintézisidővel dolgoztak.¹⁹

2.3 Az anatóz-rutil fázisátalakulás

A titán-dioxidnak három módosulata fordul elő a természetben: az anatóz, a brookit és a rutil (6.a-c ábrák), melyek közül termodinamikai szempontból a rutil a legstabilabb. Látható, hogy az egyes TiO_2 -ok szerkezetét a TiO_6 oktaéderek egymáshoz kapcsolódása határozza meg. A három allotróp közül mind előállítható szintetikus úton is, azonban titanát nanocsövekből soha nem alakul ki brookit fázis, így ezt a módosulatot a dolgozatban nem tárgyaljuk tovább.



6. ábra A TiO_2 egyes módosulatai: anatóz (a), rutil (b), brookit (c). A piros szín a Ti, kék pedig az O atomokat jelöli.²⁰ A d) panel a TiO_6 oktaéderek egymáshoz való csatlakozását szemlélteti az anatóz és rutil szerkezetben.²¹

Az anatóz és a rutil tetragonális szerkezetűek, előbbi $I4/amd$, utóbbi pedig a $P4_2/mnm$ tércsoportba sorolható.²⁰ Az anatóz szerkezetben négy oktaéder csatlakozik egymáshoz az éleik mentén, míg a rutil esetében kettő (6.d ábra).²¹ Az anatóz-rutil fázisátalakulás (ARF) rekonstruktív módon megy végbe, azaz a folyamat során kémiai kötések bomlanak fel majd alakulnak ki újra. A fázisátalakulás 400-1200 °C között játszódik le. A széles hőmérséklet tartomány oka, hogy a jelenséget számos paraméter befolyásolja, elősegítik vagy gátolják az ARF kinetikáját. Ilyenek a részecskeméret és – alak, fajlagos felület, atmoszféra (oxidatív, redukív, inert), mintatartó anyaga, felfűtési sebesség illetve szennyeződések, melyek direkt vagy indirekt módon kerülhetnek a rendszerbe.²¹ A hőmérsékleten túl a nyomás is hatással lehet az ARF-re, de tekintettel arra, hogy kísérleteink során leginkább atmoszférikus nyomáson dolgoztunk, a nyomásfüggést hatásait – ami több GPa esetén releváns – nem részletezzük.²²

A direkt módon történő szennyezést adalékolásnak (esetleg dópolásnak – az angol *doping* kifejezésből) nevezzük, melynek hatására megváltoztatható az anyag elektronszerkezete, ami pl. a fotokatalizátorok fejlesztésekor lehet előnyös.²³ Azonban az adalékolás jelentősen befolyásolja az ARF-et, ami hátrányt jelenthet pl. olyan esetben, ahol kalcinálással állítják elő az anatóz TiO_2 -t, de a szennyeződés hatására kevert, anatóz és rutil

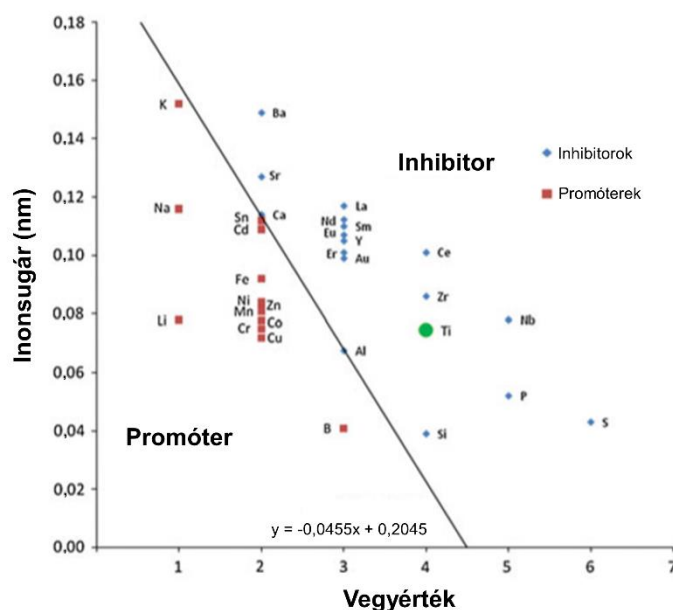
fázis jön létre. Szintén probléma lehet, ha túl magas hőmérséklet szükséges a kívánt, nagy kristályossági fokú TiO_2 előállításához, mert az a szerkezetbe épült, az ARF szempontjából inhibitor szpéciesz hőbomlásához vezethet.

2.3.1 Az adalékolás hatása az anatóz-rutil fázisátalakulásra

A TiO_2 elektronszerkezetének megváltoztatása általában kationos és anionos adalékolási módszerekkel történik.

A kationos adalékolás ARF-re gyakorolt hatása függ az adalékolt ion méretétől, illetve a vegyértékelektronjainak számától. Egy általános megközelítés, hogy a kis ionsugarú és vegyértékű kationok elősegítik az ARF-et. Ezek a Ti^{4+} -et szubsztituálják^{24,25,26} és a töltés kiegyenlítődés során vagy megnő az oxigén hibahelyek száma, vagy a titán vegyértéke csökken.^{27,28} A négynél nagyobb vegyértékű kationok esetében az előzővel ellentétes eredmény tapasztalható: a Ti szubsztitúciót követő töltés kiegyenlítődés a hibahelyek számának csökkenését okozza, stabilizálva a szerkezetet. Lehetséges, hogy egyes kationok nem Ti helyettesítéssel, hanem intersticiális módon épülnek be a szerkezetbe. Ebben az esetben csak az ionsugár a meghatározó, a töltésviszonyok elhanyagolhatók. Az ARF során az anatóz egy adott irány mentén zsugorodni kezd, amit a szerkezetbe adalékolt ionok gátolhatnak (inhibíció).^{29,30,31}

A 7. ábrán *Hanaor* és *Sorrell* összefoglaló dolgozatának egyik fő megállapítása látható, ahol a kationokat ionsugaruk és vegyértékük szerint az ARF-et elősegítő és gátló csoportokra bontották.²¹ Jól látható a tendencia, miszerint minél kisebb egy kation vegyértéke, illetve ionsugara, annál valószínűbb, hogy az promotálni fogja az anatóz-rutil fázisátalakulást.



7. ábra Az ARF-et elősegítő illetve gátló kationok ionsugár és vegyérték függése.²¹

Az anionos adalékolás szintén a TiO_2 sávszerkezetének hangolására használt módszer. Negatív töltésük révén feltételezhető lehetne, hogy az oxigén hibahelyeket kitöltve stabilizálják a szerkezetet, gátolva az ARF-et. A tapasztalat azonban egészen más.

Vegyük példának a nitrogént. Mivel a nitrogénatom csak ~6%-kal nagyobb az oxigénnél, könnyen beoldódik az oxigén alrácsba, O-t szubsztituálva. Ebből akár azt a következtetést is levonhatnánk, hogy a kis ionsugárral rendelkező (a kis vegyértékű kationokat leszámítva) kationokhoz hasonlóan a nitrogén gátolni, késleltetni fogja az ARF-et. Ha töltés kiegyenlítődés szempontjából nézzük a folyamatot, akkor egy N^{3-} egy O^{2-} -t helyettesít. Mivel Ti^{5+} állapot nem alakulhat ki, két nitrogénion beépülése három oxigénion távozásával kompenzálható a töltésmérleg szempontjából. Bár már ismert jelenség, hogy nitrogén adalékolás hatására oxigén hibahelyek keletkeznek az anatóz TiO_2 -ben, még nem egyértelműsítették, hogy elősegítené az ARF-et.^{32,33}

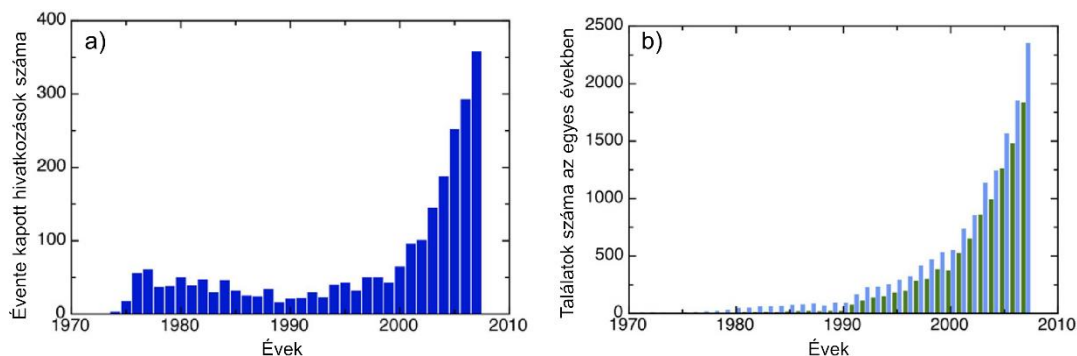
Egy másik példa az anionos adalékolásra a fluor. Ha a nitrogénhez hasonló módon vizsgáljuk meg, akkor megállapítható, hogy a fluorid-ion bármilyen koordináció esetén is ~6%-kal kisebb az oxigénnél, melyet szintén képes szubsztituálni. Töltésmérleg szempontjából két F^{1-} tud egy O^{2-} -t kompenzálni, ez azonban méretbéli okokból kizárt, hogy lehetséges legyen. Azonban a fluoridion oxigén hibahely stabilizálásával is a szerkezetbe épülhet. Bármelyik módon történik az adalékolás, mindkét esetben ARF inhibíció feltételezhető, melyet kísérleti eredmények is alátámasztanak.³⁴

2.4 Heterogén fotokatalízis

A fotokatalízis napjaink egyik legnépszerűbb kutatási területe. A „*photocatalysis*” kifejezésre a *Web of Science* tudományos keresővel 29610 találatot kapunk csupán a 2009 és 2018 közötti időintervallumban, ám maga a tudományág gyökerei közel 90 évre vezethetők vissza. 1921-ben közölte *Carl Ritz* megfigyelései eredményeit, miszerint szerves vegyületek – mint pl. a glicerín – jelenlétében a TiO_2 redukálódik napfény besugárzásának hatására, színe pedig zöld, kék vagy akár fekete színű lesz. Hasonló következtetésre jutott CeO_2 , Nb_2O_5 , és Ta_2O_5 esetében is.³⁵ Két évvel ezután *Baur* és *Perret* ezüstsó fotoaktivált bomlását vizsgálták cink-oxidon, termékül pedig ezüstöt kaptak. Először éltek azzal a feltételezéssel, hogy a folyamat során egyszerre történik oxidáció és redukció is.³⁶ A következő jelentős előrelépést a TiO_2 alapú kültéri festékek sajátos tulajdonságainak felismerése jelentette. Az ilyen festékek felületén az ún. „krétásodás” („*chalking*”) jelensége figyelhető meg, melynek során a krétaporhoz hasonló módon fehér anyag válik le a felületről. *Goodeve* és *Kitchener* tanulmányozták a folyamatot és megállapították, hogy a TiO_2 fénybesugárzás hatására elbontja a festék egyes komponenseit.³⁷ Ennek mechanizmusát 10 évvel később *Jacobsen* írta le.³⁸ Az ezt követő 10 évben a cink-oxid kutatása vette át a főszerepet a titán-dioxidtól,³⁹⁻⁴² valamint ebben az időszakban került előtérbe a CdS szerepe is, mely egyes fotoreakciókban kiemelkedően jó hatásfokkal működik más félvezetőkhez képest.⁴¹ A 60-as évek első felében orosz kutatók hívták fel a felületen adszorbeált O_2 szerepére a figyelmet, melynek redukciójával magyaráztak számos olyan reakciót, melynek terméke a hidrogén-peroxid volt.^{43, 44} Ezek a tanulmányok vezettek el odáig, hogy *McLintock* és *Ritchie* ZnO felületén adszorbeáltatott etilén és propilén fotodegradációját szuperoxid gyökök képződésével tudta magyarázni,⁴⁵ mely még napjainkban is egy általános megközelítés fotoreakciók tárgyalásának szempontjából.^{46, 47}

A fotokatalízis részletekbe menő történetét ugyan nincs lehetőségünk taglalni, de a fentiekből már látható, hogy 1965-re már viszonylag sok ismerete volt az emberiségnek a félvezető alapú fotoreakciókkal, valamint az azokat taglaló mechanizmusokkal kapcsolatban. Ennek ellenére ekkor még csak egy szűk réteg foglalkozott a témával. Igazán nagy lendületet *Fujishima* és *Honda* fotoelektrokémiai kutatása adott a tudományágnak. A *Nature* folyóiratban 1972-ben megjelent tanulmányukban elsőként számoltak be fotoindukált vízbontásról. Rendszerükben titán-dioxid egykristályt használtak munkaelektrodként, melyen a fénybesugárzás és a feszültség hatására oxigén keletkezett, míg a platina ellenelektrodon hidrogén fejlődött.⁴⁸ A fotokatalízissel kapcsolatos kutatások,

illetve publikációk száma ettől kezdve robbanásszerűen nőni kezdett, ezt jól szemlélteti *Fujishima* is összefoglaló dolgozatában, ahogy a 8. ábrán látható.

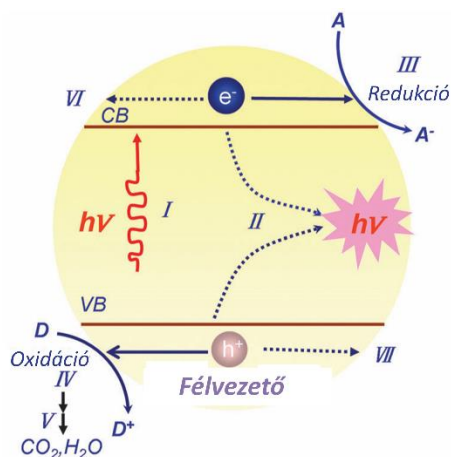


8. ábra *Fujishima* és *Honda* 1972-ben megjelent dolgozatára kapott független hivatkozások száma (a), valamint a „photocataly*” (kék) és „TiO₂ AND photocataly*” (zöld) kulcsszavakra adott találatok a Web of Science tudományos kereső szerint 1972 és 2007 között.

A statisztikából megállapítható, hogy a fotokatalízist érintő tanulmányok jelentős része TiO₂ alapú anyagokkal foglalkozik.

Bár a dolgozatban többször is említettük már a „fotokatalízis” szót, definíciója nem teljesen triviális. Katalízisről akkor beszélünk, ha egy kémiai reakció egy olyan anyag (katalizátor) jelenlétében játszódik le, mely módosítja annak irányát vagy sebességét, illetve a folyamat végén a katalizátor visszanyerhető (és újra felhasználható). Ha a reaktánsokat fázishatár választja el a katalizátortól, akkor heterogén katalízisről beszélünk. A reakciók a katalizátor aktív centrumain játszódnak le.

A fotokatalízis az a jelenség, amikor egy anyag fényabszorpció hatására gerjesztett állapotba kerül, mely valamilyen kémiai reakciót eredményez. Amennyiben ez az anyag a reakció után visszanyerhető és újra felhasználható, fotokatalizátornak nevezzük. Ha ez nem lehetséges, akkor reagensnek, ún. fotoérzékenyítőnek tekintjük. A fotokatalízis heterogén és homogén rendszerben is megvalósítható. A heterogén fotokatalizátorok jellemzően félvezető alapúak. Megfelelő – azaz a tiltott sáv szélességével megegyező, vagy annál nagyobb – energiájú elektromágneses sugárzás hatására a félvezető vegyértéksávjából egy elektron gerjesztődik annak vezetési sávjába. Ilyenkor a vegyértéksávban egy úgynevezett pozitív töltésű „lyuk, (h⁺) keletkezik. A fotoindukált töltéshordozók oxidációs (h⁺) és redukciós (e⁻) reakciókban vehetnek részt, ahogy a 9. ábrán látható.

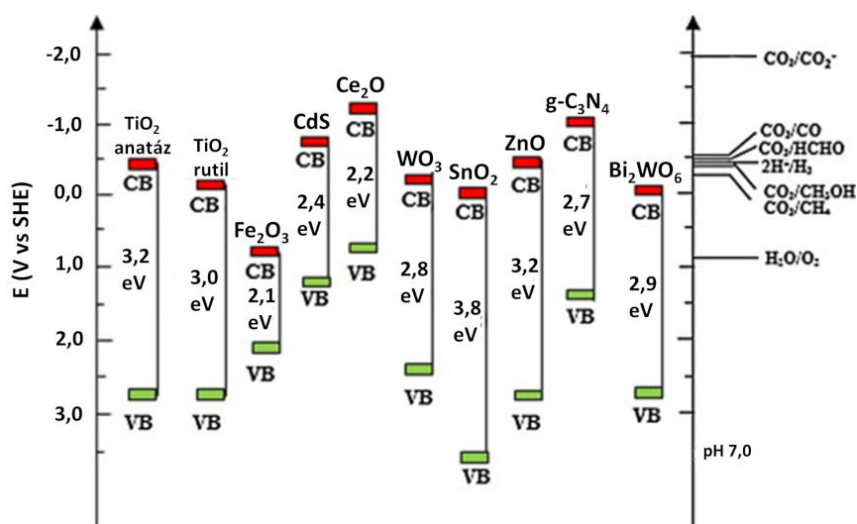


9. ábra A félvezető fotokatalizátor elvi működésének sematikus ábrája. Fényelnyelés hatására az alábbi folyamatok játszódhatnak le: töltéshordozók kialakulása (I), töltéshordozók rekombinációja (II), redukzív reakcióút kialakulása a vezetési sávban lévő elektron által (III), oxidatív reakcióút kialakulása a vegyértéksávban lévő lyuk által (IV), további termikus és/vagy fotoaktivált reakciók (V), vezetési sáv elektronjának csapdázódása (VI), lyuk csapdázódása a felületen (VII).⁴⁹

A fotokatalizátorok működése a hagyományos (pl. termikusan aktivált) rendszerektől eltérően nem azon alapszik, hogy egy reakció termodinamikai szempontból kisebb aktiválási energiájú reakcióúton játszódik le, ami egyes kritikák szerint alapvetően indokolatlanná teszi a „katalizátor” kifejezés használatát.⁵⁰ Ennek ellenére mára már beépült a „fotokatalizátor” kifejezés a tudományos szóhasználatba, így a dolgozatban mi is ezt fogjuk használni. Egy másik jelentős különbség a foto- és termikus katalízis között az „aktivitás” mérhetősége. A szakirodalom gyakran használja a „*photocatalytic activity*”, azaz a fotokatalitikus aktivitás kifejezést. A katalízisben az aktivitás számszerűsíthető, pl. a „*turnover frequency*” azaz az időegység alatt egy aktív centrumon bekövetkező katalitikus ciklusok meghatározásával. A fotokatalizátoroknak viszont nincsenek jól definiálható és mérhető aktív helyei, így aktivitásról nehéz a klasszikus értelemben beszélni. Megoldás lehetne, ha pl. a redoxreakciók és a töltéshordozók rekombinációjának sebességi együtthatóinak arányát számítanánk ki, utóbbi mérése viszont nehézkes ahhoz, hogy általános módszerként alkalmazhassuk.⁵¹ Ennek ellenére a „fotokatalitikus aktivitás” kifejezést napjainkban is elterjedten használják, jelentése pedig két dologra utalhat: „aktív-e az adott fotokatalizátor jelölt (fénybesugárzás hatására végbemegy-e az adott reakció), illetve „mennyire aktív a katalizátor”, azaz a reakciósebességre vonatkozó információra.

A disszertációban előforduló anyagok jellemzően titanát vagy titán-dioxid, azaz valamilyen titán-oxid alapúak. A 8. ábrán már bemutattuk, hogy a TiO₂ népszerű anyag a fotokatalízis területén, kedvező tulajdonságainak köszönhetően. Az anyagnak 3,2, a rutil

TiO₂-nek pedig 3,0 eV a tiltott sáv szélessége, tehát 387 és 413 nm-es hullámhosszúságú elektromágneses sugárzással érhető el az a gerjesztési küszöbenergia, ami az elektron-lyuk párok keletkezését eredményezi. A 10. ábrán néhány gyakran használt félvezető fotokatalizátor sávpozíciója, valamint redoxrendszerek redoxpotenciáljai láthatók a standard hidrogénelektrodhoz viszonyítva.⁵² Az egyes redoxreakciók akkor játszódhatnak le, ha a félvezető vezetési és vegyértéksávja közé esik az adott rendszer redoxpotenciálja. A Fe₂O₃ példája jól szemlélteti, hogy bár 2,1 eV-os tiltott sáv szélessége miatt már látható fény besugárzásával gerjeszthető, sávpozíciói alkalmatlanná teszik számos reakció lejátszódásához. A fém-kalkogenidekre, pl. CdS, PbS, CdSe stb. jellemző a fotokorrózió (különösen vizes közegben), azaz fénybesugárzás hatására a felületük, szerkezetük megváltozásával hatékonyságuk is romlik. Ezen kívül ezek az anyagok toxikusak is.⁵³



10. ábra Félvezetők sávpozíciói illetve egyes redoxrendszerek redoxpotenciáljai a standard hidrogénelektrodhoz viszonyítva, semleges pH-n.⁵²

A TiO₂ ezekkel szemben fotostabil, nem toxikus, sávpozíciói számos redoxreakció szempontjából megfelelőek és nem utolsó sorban olcsó is. Hátránya, hogy csak az UV fény, vagy annál nagyobb energiájú elektromágneses besugárzás hatására gerjeszthető, márpedig a napsugárzás ~3,3%-át UV, ~48% pedig látható fény teszi ki.⁵⁴

2.4.1 Érzékenyítési lehetőségek

Egy UV fényben aktív félvezető a látható fény tartományában is alkalmazható, ha módosítani tudjuk elektronszerkezetét, vagy olyan rendszerekbe építjük be, melyben a megfelelő energiájú elektromágneses sugárzás abszorpciójáért egy másik komponens a

felelős. Az alábbiakban a dolgozatban bemutatott munkáinkhoz szorosan kapcsolódó módszereket mutatjuk be, elsősorban a TiO_2 példáján keresztül, kitérve azok alkalmazhatóságára a titanát nanocsövek szempontjából.

2.4.1.1 Adalékolás

Adalékolásról akkor beszélünk, ha egy szerkezetbe idegen atom épül be, mely megváltoztatja annak elektronszerkezetét. Ez a módszer elterjedten használt arra, hogy a TiO_2 tiltott sávjában szennyezési sávokat alakítsanak ki. Az adalékolás lehet n- vagy p-típusú, aszerint, hogy donornívókat hozunk létre a vezetési sáv, vagy akzeptornívókat a vegyértéksáv közelében a tiltott sávban. A szerkezetbe épült atomok elhelyezkedését általában szubsztitúciós és intersticiális pozíciókkal jellemezzük, azaz vagy helyettesítés történik, vagy a kristályrácsban helyezkedik el az adalékolt elem elsődleges vagy másodlagos kötésekkel. Ezen kívül fontos lehet a szerkezetbe adalékolt szpecíeszek térbeli eloszlásának ismerete (pl. felületi vagy tömbi fázist érintő).⁵⁵ Az alábbiakban az adalékolás fő típusait mutatjuk be a TiO_2 példáján keresztül, kitérve alkalmazhatóságukra a titanát nanocsövek szempontjából.

2.4.1.1.1 Önadalékolás

Az anatáz és a rutil TiO_2 is n-típusú félvezető, mely oxigénhiányos szerkezetükből következik. Önadalékolás során nem új elem kerül a rendszerbe, hanem az oxigén hibahelyek számának növelésével,^{56,57} valamint redukált Ti^{3+} állapotok^{58,59} kialakulásával módosul a TiO_2 elektronszerkezete. Az így módosított anyagokat sikerrel használták már pl. acetaldehid oxidációs reakcióban,⁶⁰ illetve metilénkék bontásra is látható fény besugárzása mellett.^{61,62}

Tekintettel arra, hogy az önadalékolás jellemzően valamilyen hőkezelés hatására megy végbe, a titanát nanocsövek esetében ez a módszer nem alkalmazható.⁶³

2.4.1.1.2 Kation adalékolás

A TiO_2 kationos adalékolására számos példa található a szakirodalomban (pl. Fe ,^{64,65} Cr ,^{66,67} V ,^{68,69} Ni ,⁷⁰ Nb ^{71,72} stb.), mellyel a rendszer fényabszorpciója a látható tartományba tolható. Ennek ellenére nem triviális a kationokkal adalékolt TiO_2 látható fényben való aktivitása. Erre a króm (Cr^{3+}) példáján keresztül kaphatunk magyarázatot. A szubsztitúciós pozícióban elhelyezkedő Cr^{3+} egy részlegesen betöltött sávot hoz létre a TiO_2 tiltott sávjában melybe a vegyértéksávból elektron gerjeszthető, vagy ebből az új sávból kerülhet elektron a vezetési sávba.⁷³ Bár mindkét folyamat kiváltható látható fény abszorpciójával, egymástól

eltérő redoxreakciókat eredményeznek. Az egyes kutatási eredmények is eltérnek egymástól a fémionokkal adalékolt TiO_2 működési tartományával kapcsolatban. Egyes csoportok látható fényben is aktívnak találták ezeket a rendszereket,⁷⁴ míg mások csak UV tartományban tapasztaltak nagyobb reaktivitást az adalékoltalan TiO_2 -höz képest.^{75,76} Az ellentmondásokra magyarázat, hogy a látható fényben való alkalmazhatóság függ a szerkezetbe épült kationok vegyértékétől⁷⁷ és koncentrációjától.⁶³ Ezen kívül kimutatták, hogy a fémionok megnövelik a gerjesztett töltéshordozók élettartamát, azaz nagyobb valószínűséggel jutnak el a felületre és vesznek részt az egyes reakciókban.⁷⁵

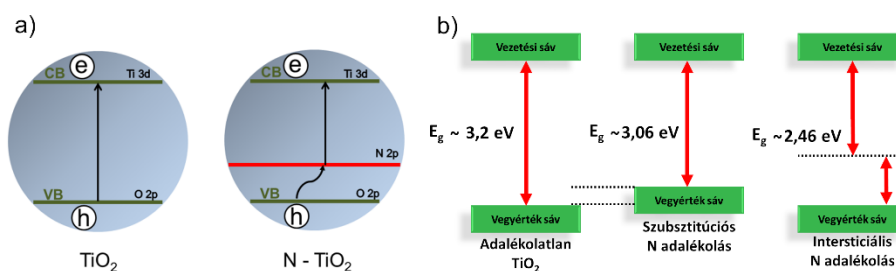
A kationos adalékolás a titanát nanocsövek esetében könnyen megvalósítható ioncserével,^{78,79} vagy akár az alkáli hidrotermális szintézis előtt a reakcióelegyhez adagolva.⁸⁰ Az így előállított nanoszerkezetek látható fényben aktív fotokatalizátorok lehetnek.⁸¹

2.4.1.1.3 Anionos adalékolás

Asahi 2001-ben megjelent nitrogénnel adalékolt TiO_2 -ről szóló dolgozata óta az anionos adalékolás széles körben vizsgált kutatási terület.⁸² Hasonló anyag előállításáról ugyan már 15 évvel korábban *Sato* is beszámolt és megállapította, hogy a rendszer fényelnyelése a látható fény irányába tolódik el, munkája nem kapott kitüntetett figyelmet.⁸³ *Asahi* kutatása során különböző módszerekkel adalékolt TiO_2 -t nitrogénnel, illetve tanulmányozta az így előállított anyagok fotokatalitikus tulajdonságait látható fény besugárzásának hatására. Bár tanulmányában nitrogén adalékolással foglalkozott, kiegészítő számításokat is végzett, miszerint ha egyes nem fémes elemek szubsztitúciós pozícióba épülnek be a TiO_2 -be, azaz oxigént helyettesítenek, akkor 2p vagy 3p sávjaik az O2p sáv fölé esnek, így csökkentve a tiltott sáv szélességet (11. a ábra). Feltételezését bizonyítja, hogy napjainkra már az anionos adalékolás egy bevett módszer a TiO_2 elektronszerkezetének módosítására, melyre a kén,^{84,85} szén,^{86,87} bór,^{88,89} foszfor,^{90,91} fluor^{92,93} stb. mind alkalmasak látható fény tartományában működő fotokatalizátor előállítása céljából.

Legnépszerűbb elem mégis a nitrogén, melyet a TiO_2 -n túl számos fém-oxid,⁹⁴ illetve szénszármazék⁹⁵ adalékolására használnak. *Asahi* azon megállapítása, hogy a tiltott sáv szélesség csökkenéséért a szubsztitúciós nitrogén felelős, a kezdetektől megosztotta a kutatók véleményét. Egyes kísérletek szerint egyértelműen megállapítható, hogy UV fény besugárzásával gyorsabban játszódnak le ugyanazok a reakciók, mint látható fény hatására. Eszerint ugyanazok a redoxreakciók játszódnak le mindkét esetben, csupán a gerjesztett

elektron-lyuk párok száma nagyobb az előbbi esetben.^{96,97} Mások alapvetően kétkedve fogadták a feltételezést, hogy 2% alatti N koncentráció hatására a vegyértéksáv jelentősen eltolódjon a vezetési sáv irányába.⁹⁸ Később egymástól független számítások is azt igazolták, hogy a szubsztitúciós nitrogén csupán néhány tízed eV-tal alakít ki új sávot az O2p sáv felett, ahogy a 11.b ábrán is látható.^{99,100} *Asahi* eredményei talán azzal magyarázhatók, hogy a kis mennyiségű nitrogén stabilizálhatja az oxigén hibahelyeket, mely az önadalékolts TiO_2 -höz hasonló sáv szerkezetet eredményez.³² A N koncentráció növelésével a hibahelyek száma csökkenhet.¹⁰¹



11. ábra Adalékolatlan és nitrogénnel adalékolts TiO_2 sáv szerkezetének sematikus ábrája (a), valamint a szubsztitúciós és intersticiális nitrogén pozíció hatását szemléltető energia diagramok (b).⁹⁹

Asahi-vel ellentétben *Sato* az intersticiális nitrogén beépülésével magyarázta a TiO_2 látható fényben mutatott fotokatalitikus aktivitását. Később kimutatták, hogy ez a fajta nitrogén jelentősen magasabban alakít ki sávot a vegyértéksávtól, mint a szubsztitúciós (11.b ábra).

2.4.1.1.4 Nitrogénadalékolási módszerek

Tekintettel arra, hogy a disszertációban részben különböző nitrogénadalékolási módszerek összehasonlításával foglalkozunk, a továbbiakban néhány adalékolási stratégiát mutatunk be a TiO_2 és a TiONT példáján keresztül, kitérve a szerkezetbe épült nitrogén pozíciójára.

Hidro- és szolvotermális módszer: a TiO_2 (pl. tetrabutyl-titanát, izopropil-titanát stb.) és nitrogén (pl. hidrazin-hidrát, ammónium-nitrát, etiléndiamin stb.) prekursorokat vizes (hidrotermális) vagy más közegben (szolvotermális) oldják fel, a reakcióelegyet pedig autoklávban kezelik adott hőmérsékleten és reakcióidővel. Jellemző, hogy az így kapott terméket elválasztás és szárítás után kalcinálják ($400\text{--}600^\circ\text{C}$), hogy kialakuljon a TiO_2 szerkezet, vagy az nagyobb kristályossági fokú legyen.¹⁰²⁻¹⁰⁵

Szol-gél módszer: lényege, hogy a prekuzort tartalmazó oldatból állítanak elő gél, melyet rendszerint kalcinálás (400-600 °C) követ. Kiindulási anyagként általában alkoxi vegyületeket (pl. titán-izopropoxid), közegnek pedig leggyakrabban valamilyen alkoholt (pl. izopropil-alkohol) használnak. A nitrogénforrást a szol és az oldószer is tartalmazhatja.^{103,106-108}

A fenti két módszer esetében az intersticiális nitrogén kialakulása jellemző.

Magas hőmérsékletű, gázfázisú adalékolás: a prekuzor jellemzően a már rendelkezésre álló titán-oxid (pl. P25, anatáz stb.), melyet ammónia áramban kezelnek magas hőmérsékleten (550-800 °C). Az így előállított anyagokban rendszerint szubsztitúciós pozícióban helyezkedik el a nitrogén, gyakran intersticiális szpécieszekkel együtt.¹⁰⁹⁻¹¹¹

„Alacsony hőmérsékletű”, gázfázisú adalékolás: ebben az esetben az „alacsony” hőmérséklet a TiO₂ termikus stabilitásához van viszonyítva. *Kisch* karbamid hőbomlásából *in situ* képződő ammóniagázzal adalékolta anatáz TiO₂-ot, 300-500 °C-os hőmérsékleten. Az intersticiális nitrogén mellett azonban jelentős szénlerakódás is keletkezett, mely a napjainkban már jól ismert grafitos karbonitridként (g-C₃N₄) azonosítható.¹¹²⁻¹¹⁴

A TiONT nitrogénadalékolása csak alacsony, azaz olyan hőmérsékleten lehetséges, amikor a titanát szerkezet fázisátalakulása még nem történik meg. *Dong* és munkatársai NH₄Cl-ot adtak a hidrotermális szintézis során a reakcióelegyhez nitrogénforrásként, mely szubsztitúciós nitrogén beépülését eredményezte.¹¹⁵ Egy másik lehetőség a TiONT ioncseréje NH₄NO₃-tal, melynek utólagos hőkezelése intersticiális nitrogén kialakulását eredményezi. Ez viszont már 300 °C felett a réteges nanocső szerkezetének összeomlásával és fázisátalakulással jár.^{116,117}

Ion implantáció: gázfázisú nitrogénforrást használva akár szobahőmérsékleten is építhető nitrogén a szerkezetbe ionimplantációs technikákkal. Az egyik ilyen módszer az ionbombázás, melynek során általában pozitív töltésű nitrogén-ionokkal kezelik a minta felületét egy ionágyú segítségével. Egy másik lehetőség a plazma immerziós ionimplantáció, amikor kisnyomású plazmát állítanak elő a nitrogénforrásból, ami általában NH₃ vagy N₂ gáz. Az ionimplantáció a plazmában keletkező pozitív ionok mintába csapódásával jön létre. Az ionbombázás hatására szubsztitúciós nitrogén épül a szerkezetbe. A plazma kezelés esetében meghatározó a plazma anyagi minősége (gázforrás), a kezelés ideje, a plazma

nyomása illetve a céltárgy is, gondolva a hibahelyekre és felületi funkció csoportokra.^{32,118,119}

A fenti két módszert mi alkalmaztuk először titanát nanocsövek esetében, melyet a disszertációban részletesen be fogunk mutatni.^{120,121}

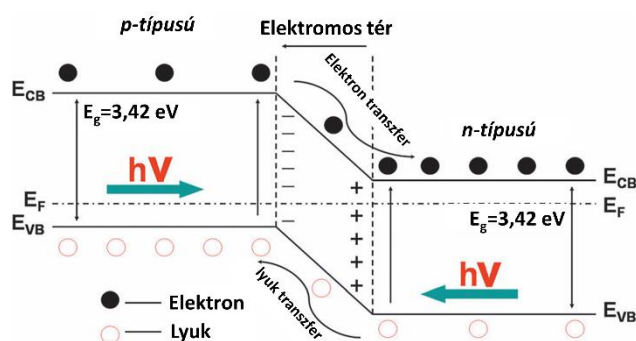
2.4.1.2 Heterostruktúrák

Az adalékoláson túl egy másik elterjedt módszer, hogy egy félvezető a látható fény tartományában is aktív fotokatalizátor legyen, a különböző heterostruktúrák (az angol *heterojunction* kifejezésből) kialakítása. Ezek olyan összetett rendszerek, ahol egy félvezető és egy másik anyaggal alakít ki határfelületeket. Ilyenek lehetnek a félvezető-félvezető, félvezető-fém, félvezető-szén heterostruktúrák, illetve ezek kombinációi.⁴⁹ Ezek a rendszerek egyaránt fontosak a fotokatalízis,¹²² fotoelektrokémia,¹²³ elektrokatalízis,¹²⁴ szenzorika¹²⁵ és még sok más tudományág területén. Tekintettel arra, hogy a disszertáció részben titán-oxid alapú félvezető-félvezető heterostruktúrákkal foglalkozik, a továbbiakban csak ezeket a rendszereket tárgyaljuk.

2.4.1.2.1 Félvezető-félvezető heterostruktúrák

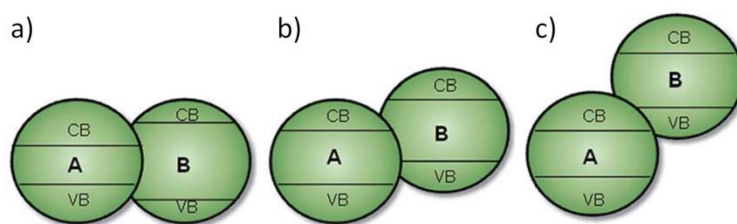
A félvezető-félvezető heterostruktúrákat a szakirodalom leggyakrabban két csoportra osztja: p-n és nem p-n típusú rendszerekre. Léteznek más megközelítések is, pl. a fotokatalitikus vízbontás esetében használt heterostruktúrák osztályozása az egyes félvezetők vezetési és vegyértéksávjainak egymáshoz viszonyított pozícióin alapul,¹²² vagy Bai és munkatársai tanulmánya, akik elméleti számításokkal az n-n félvezető határfelületek közötti töltésátvitel kinetikáját is jellemezték (a p-n és más rendszerek mellett).¹²⁶

P-n heterostruktúrákról akkor beszélünk, ha egy n- és egy p-típusú félvezető határfelületen egy töltésátviteli (kiürülési) zóna alakul ki, ahogy a 12. ábra szemlélteti. Ez a réteg teszi lehetővé az elektronok és lyukak diffúzióját, melynek hatására elektromos potenciál alakul ki a határfelületen, lehetővé téve a töltéshordozók ellentétes irányú mozgását. Amennyiben megfelelő energiájú fotonok besugárzásával elektron-lyuk párok keletkeznek a félvezetőkben, a töltésátviteli zónában elválasztódnak egymástól. Az elektromos tér hatására elektronok áramolnak az n-típusú félvezető vezetési sávjára, valamint lyukak a p-típusú vegyérték sávjára. Tehát a p-n rendszer előnyei a hatékony töltésszeparáció, a gyors töltésátvitel, a töltéshordozók megnövelt élettartama, valamint az egymást kioltó redoxreakciók térbeli elválasztódása.⁴⁹



12. ábra Töltéshordozók keletkezésének, szeparációjának és mozgásának sematikus ábrája egy p-n heterostruktúra esetében.⁴⁹

A heterostruktúrák többségében nem alakul ki olyan töltésviteli zóna mint a p-n rendszerek esetében, de ettől függetlenül még hatékony fotokatalizátorok lehetnek. Ilyen pl. a 13.b ábrán látható lépcsőzetes sávszerkezettel látható heterostruktúra, ahol a „B” félvezető vezetési és vegyértéksávja az „A” félvezetőé felett van. Ha ismét a 10. ábrára tekintünk már érthető is ezeknek a struktúráknak a működése. Vegyük példának Bi_2WO_6 -ot és a CdS-ot. Ez esetben előbbi az „A”, utóbbi pedig a „B” félvezető szerepét tölti be. Mindkét komponens tiltott sáv szélessége elegendően kicsi ahhoz, hogy látható fény hatására elektron-lyuk párok keletkezzenek. Ebben az esetben a CdS gerjesztett elektronja a Bi_2WO_6 vezetési sávjába ugrik, illetve annak pozitív töltésű lyuka a CdS vegyértéksávjába kerül, így a p-n rendszerekhez hasonlóan a redukció és az oxidáció egymástól térben elkülönülve játszódik le.¹²⁷ Egy olyan helyzetben, amikor csak „B” komponens gerjeszthető látható fénnel, elektront adhat át egy szélesebb tiltott sávval rendelkező félvezetőnek, pl. TiO_2 -nek. Ekkor a TiO_2 felületén redukciós, a „B” félvezetőn pedig oxidációs reakció játszódik le.¹²⁸



13. ábra Különböző sávpozíciókkal rendelkező félvezető-félvezető heterostruktúrák.¹²²

A titanát nanocsövekkel, a TiO_2 -höz hasonló módon szintén kialakíthatók különböző heterostruktúrák pl. szén nanocsövekkel,¹²⁹ CdS¹³⁰ -dal CuO-dal,¹³¹ illetve számos fémmel és átmeneti fémmel, melyeket hordozós katalizátorként használnak termikus reakciókban.¹³²⁻¹³⁴

2.4.1.3 Bizmut- és antimon-oxiklorid

A disszertációban tárgyalt titán-oxid alapú heterostruktúrák bizmut- és antimon-oxikloridokat tartalmazó rendszerek. A továbbiakban ezeket az oxiklorid félvezetőket mutatjuk be, leginkább a fotokatalízis irányából.

2.4.1.3.1 Bizmut-oxiklorid

A BiOCl *Zhang* és munkatársai tanulmányának hatására kapott nagyobb figyelmet, akik kimutatták, hogy UV aktivált metilnarancs bontási reakciókban a bizmut-oxiklorid a Degussa P25-nél hatékonyabb.¹³⁵ A tetraédes szerkezetű BiOCl B_2O_3 rétegből épül fel, melyeket a Cl atomok tartanak össze *van der Waals* kölcsönhatással. P-típusú félvezető, tiltott sáv szélessége $\sim 3,4-5$ eV, mely a legnagyobb a bizmut-oxihalogenidek (BiOX) családjában (jód irányába csökken). A BiOX-ek változatos összetételben állíthatók elő, így a tiltott sáv szélességük és sávpozícióik is hangolhatók,¹³⁶ ezért gyakran használják heterostruktúrák alkotóiként.¹³⁷

Bár BiOCl/TiO₂ heterostruktúrákkal kapcsolatban már számos publikáció született,¹³⁸⁻¹⁴⁷ TiONT/BiOCl rendszerről tudomásunk szerint mi számoltunk be először, melyet az eredmények és kiértékelésük fejezetben fogunk részletesen bemutatni.¹⁴⁸

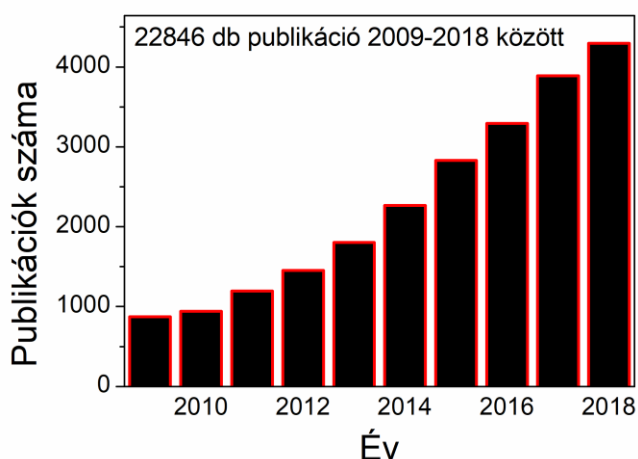
2.4.1.3.2 Antimon-oxiklorid

Az antimon-oxikloridok (SbOCl) a BiOCl-lel ellentétben szűk irodalmi háttérrel rendelkeznek. Az anyagsalád fő képviselői az SbOCl, az Sb₄O₅Cl₂, valamint az Sb₈O₁₁Cl₂. Az SbOCl-ot 1970-80 körül tűzálló polimerek fejlesztéséhez alkalmazták,¹⁴⁹ majd egy nagyot ugorva az időben 2014-ben lítium- és nátriumionos akkumulátor fejlesztésben használták a PbCl₂/Sb₄O₅Cl₂ rendszert,¹⁵⁰ majd 2017-ben a tiszta Sb₈O₁₁Cl₂-t,¹⁵¹ 2018-ban pedig az Sb₄O₅Cl₂/grafén aerogél kompozitot.¹⁵² Az Sb₂S₃/Sb₄O₅Cl₂¹⁵³ és a g-C₃N₄-Sb₂S₃/Sb₄O₅Cl₂ fotokatalitikus tulajdonságairól 2015-ben írtak először,¹⁵⁴ egy évvel később pedig az Sb₄O₅Cl₂ mikrogömbök UV aktivált fotoelektrokémiai tulajdonságairól közöltek egy tanulmányt.¹⁵⁵

Az antimon-oxiklorid/titanát vagy TiO₂ rendszer előállítási lehetőségéről, valamint azok fotokatalitikus viselkedéséről mi írtunk először, melyet az eredmények és kiértékelésük fejezetben fogunk részletesen bemutatni.¹⁵⁶

2.4.2 Festékbontás és festékérzékenyítés

Ahogy a termikusan aktivált reakciók esetében, a fotokatalízisben is szükséges egy modellvegyület, melynek segítségével a katalizátor hatékonyságát jellemezhetjük (reakciósebesség, kvantumhasznosítás, konverzió, szelektivitás stb.). Ahogy a 8.b ábrán is látható, a '90-es évek óta ugrásszerűen nőtt a fotokatalízissel kapcsolatos tanulmányok száma. Egyre inkább az új anyagok, „potenciális fotokatalizátorok”, „fotokatalizátor jelöltek” előállítása volt a cél, később pedig annak kimutatása, hogy a látható fény tartományában is mutatnak-e aktivitást a vizsgált minták. A 2000-es évekre elkezdett kialakulni egy olyan módszer, amivel gyorsan, komoly műszerezettség nélkül is össze lehet hasonlítani az egyes minták reakciókészségét, valamint megállapítani róluk, hogy UV-vagy látható fény besugárzásának hatására aktívak. Ezek az úgynevezett fotokatalitikus festékbontási (teszt)reakciók.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ A 14. ábrán látható, hogy az elmúlt 10 évben közel 23000 publikáció született, melyben ezt alkalmazzák fotokatalizátorok alap vagy kiegészítő vizsgálatként.



14. ábra Fotokatalitikus festékbontással kapcsolatos publikációk száma éves bontásban 2009 és 2018 között. Az eredményeket a Web of Science tudományos keresővel kaptuk „photocatal* AND (dye degradation OR removal OR decolorization OR decoloration)” kulcsszavak használatával.

A módszer népszerűsége az alábbiakkal magyarázható. A szerves festékek, pl. metilnarancs, metilénkék, Rhodamin B, festékipari modellszennyvíznek tekinthetők, melyek fényaktivált reakcióban elszíntelenednek. Ez a jelenség egyszerűen követhető UV-Vis spektrofotometriás mérésekkel, így az elszíntelenedés időbeli változásából a bomlási reakció sebessége is meghatározható. Továbbá az elszíntelenedést a festék teljes mineralizációjával magyarázták, azaz pl. H_2O , CO_2 és N_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} stb. lesz a végtermék, melyek minőségi és/vagy mennyiségi elemzése már nem cél.¹⁶⁰

A szerves festékbontási reakciók egyik nagy kritikusa *Othani* volt.¹⁶¹ A TiO_2 alapú fotokatalizátorok példáján keresztül mutatta be, hogy a metilénkék nem alkalmas szerves modellvegyületnek látható fényű fotokatalitikus tesztreakciókban. A felületen adszorbeálódott festék ugyanis olyan hatást vált ki, mint amit a festékérzékenyített napelemek esetében használnak ki. A látható fény besugárzásának hatására a festék gerjesztett állapotba kerül (általában HOMO-LUMO átmenet), elektront donálva a félvezető vezetési sávjára, ami a 13.a vagy b ábrán bemutatott módokon hasznosul tovább.¹⁶² A festékérzékenyítés hozzájárulását az elmúlt 10 évben egyre gyakrabban veszik figyelembe a fotokatalitikus festékbontási reakciók során.^{163,164}

Egy másik komoly kritikát *Bae* és munkatársai fogalmazták meg a festékbontási reakciókkal kapcsolatban. Különböző, már több tanulmányban kipróbált és hatékonynak talált fotokatalizátort hasonlítottak össze különböző típusú szerves festékek bomlási reakcióját vizes közegben. Vizsgálták az elszíntelenedés és a mineralizáció közötti különbséget és bizonyították, hogy a színváltozás akár csak egyes funkciós csoportok eltávolításával, vagy a folytonos konjugációban bekövetkező változásokkal is magyarázható, illetve hogy a reakció útja katalizátor, festék és energia (UV vagy látható fény) függő.¹⁶⁵

A festékbontási reakciókat napjainkban már fenntartásokkal kezelik, de népszerűségük még mindig töretlen.

3. CÉLKIZÚZÉS

A réteges, üreges, nagy fajlagos felületű protonált titanát nanocsövek (TiONT) felhasználási lehetőségeinek feltárására egy lehetséges szemlélet, ha analógiát keresünk a titán-dioxiddal kapcsolatos ismereteinkkel, hiszen az elmúlt fél évszázadban ez vált az egyik legtöbbet kutatott félvezetővé. A TiONT és a TiO_2 közötti kapcsolat a nanocsövek azon tulajdonságán alapul, hogy hőkezelés hatására könnyen előállítható belőlük B-TiO₂, anatáz, illetve rutil, melyekbe különböző szpécieszek épülhetnek be a titanát előzetes módosításának – pl. adalékolás vagy ioncsere – hatására. Ezekkel a stratégiákkal új határfelületek kialakítása, vagy az elektronszerkezet tervezett hangolása válik lehetővé, ami a szenzorika, vagy a heterogén katalízis – különös tekintettel a fotokatalízis – területén lehet hasznos.

Az elmúlt másfél évtizedben az Alkalmazott és Környezeti Kémia tanszéken folyamatosan zajlanak az egydimenziós titanát nanoszerkezetek előállítási, módosítási, valamint felhasználási lehetőségeivel kapcsolatos kutatások. Ebbe bekapcsolódva kezdtem el ioncserélt, adalékolt, valamint heterostruktúrákat alkotó protonált titanát nanocsövek előállításával, stabilitásvizsgálatával, valamint fotokatalitikus hasznosítási lehetőségeivel foglalkozni.

A doktori munkám során vizsgált problémákat az alábbi pontokba szedve ismertetem:

- Bizmutter és/vagy antimonnal ioncserélt TiONT előállítása. Az ioncserélt szerkezetek hőstabilitásának vizsgálata a morfológia és szerkezet szempontjából, különös tekintettel a trititanát-B-TiO₂-anatáz-rutil fázisátalakulásra.
- TiONT termikus és ionimplantációs nitrogénadalékolás lehetőségeinek vizsgálata, a szerkezetbe épített nitrogén kémiai környezetének tanulmányozása, az adalékolás és az azt követő hőkezelések szerkezetre és morfológiára gyakorolt hatásának felderítése.
- Bizmut- és antimon-oxiklorid/TiONT heterostruktúrák előállítása az oxiklorid immobilizálásával a nanocsövek felületén. Az kompozitok hőstabilitásának vizsgálata, valamint tesztelésük fotokatalitikus metilnarancs elszíntelenítési reakciókban.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1 A kísérleti munka során felhasznált anyagok

Vegyszer	Gyártó	Tisztaság/összetétel
Titán(IV)-oxid	Sigma-Aldrich	99,8%
Nátrium-hidroxid	Molar	99,93%
Sósav	Molar	37 w/w%
Ezüst-nitrát	VWR	-
Bizmut (III) acetát	Sigma-Aldrich	>99,8%
Antimon (III) acetát	Sigma-Aldrich	>99,8%
Karbamid	Molar	99,46%
Ammónia gáz	Messer	5N
Nitrogén gáz	Messer	5N
Antimon(III)-klorid	Sigma-Aldrich	≥99%
Bizmut(III)-klorid	Sigma-Aldrich	>99,8%
Etilénglikol	Molar	99,99%
Metilnarancs	Reanal	-
Ioncserélt víz		-

4.2 Protonált titanát nanocsövek előállítása

Titanát nanocsövek előállításához a *Kasuga* által közölt eljárást¹ úgy módosítottuk, hogy rövidebb szintézisidő alatt teljes konverzióval kapjuk meg a terméket. Egy tipikus szintézis során 50 g TiO₂ port kevertettünk 1 dm³ 10 M-os NaOH oldatban, majd az így kapott fehér szuszpenziót egy poli(tetrafluoretilén) (PTFE) betétes rozsdamentes acélautoklávba töltöttük (átmérő 120 mm, magasság 250 mm). A reakcióelegyet 24 órán át 130 °C-on tartottuk, miközben az autoklávot a hossz tengelyére merőleges irányban folyamatosan forgattuk 3 RPM sebességgel. A rendszert a reakció lejátszódása után hagytuk szobahőmérsékletre hűlni, majd a terméket ioncserélt vízzel semleges kémhatására mostuk. Ezt követően szárítószekrényben 60 °C-on 48 órán át szárítottuk és dörzsmozsárban porítottuk. Az így kapott anyag a nátrium-trititanát (Na_xH_{2-x}Ti₃O₇) nanocső.

A Na⁺ ionokat 1 héten át tartó 0,01 M-os sósavas mosással cseréltük le H⁺ ionra. Az esetlegesen visszamaradt Cl⁻ ionokat ioncserélt-vizes mosással távolítottuk el a rendszerből, melynek sikerességéről AgNO₃ csapadékképződési próbával győződünk meg. A mintát 2 napon át 60 °C-on szárítottuk. A kapott termék a protonált trititanát nanocső (továbbiakban TiONT).

4.3 Titanát nanocsövek ioncseréje bizmutteral és/vagy antimonnal

Kísérleteink során a TiONT-t dörzsmozsárban porítottuk, majd 2 g-ot 100 ml ioncserét vízben ultrahangos kezeléssel homogenizáltuk (Hielscher Ultrasound Technology-250 W), melyhez az első esetben bizmut-acetátot adtunk, a másodikban antimon-acetátot, a harmadikban pedig mindkettőt. A fém sókat olyan mennyiségben adagoltuk, hogy 10 m/m% fém (a harmadik esetben 5-5 m/m% Bi és Sb) kerüljön a rendszerbe. A reakcióelegyet 24 órán át kevertettük, majd szűrtük. A visszamaradó acetát-ionokat ioncserélt vízzel mostuk ki a rendszerből. Termékeinket 2 napon át 60 °C-on szárítottuk.

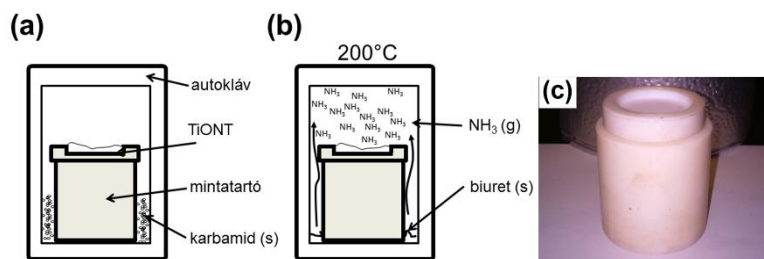
Az ioncserélt nanocsöveket 1 órás hőkezeléseknek vetettük alá 600, 750 és 900 °C-on, statikus kemencében. Környezeti atmoszférán, nem szabályozott felfűtési sebességgel (~30 °C/perc) dolgoztunk.

A bizmutteral, antimonnal, illetve a mindkét elemmel ioncserélt mintákra Bi/TiONT, Sb/TiONT, valamint BiSb/TiONT névvel fogunk hivatkozni a dolgozatban.

4.4 Nitrogénadalékolási kísérletek

4.4.1 Termikus adalékolás

Kísérleteink során az irodalmi áttekintésben bemutatott *Kisch* módszerét vettük alapul, nitrogénforrásként karbamid hőbontásával fejlesztett ammóniagázt alkalmazva.¹¹² Minden kísérlethez 1 g TiONT-t és 12 g karbamidot használtunk fel, a két komponenst pedig egy PTFE-ből készített, a reakció szempontjából inertnek tekinthető mintatartóban (15.c ábra) szeparáltunk el egymástól. A kísérleti elrendezést a 15.a ábra szemlélteti. A mintatartót egy 0,4 dm³-es PTFE-betétes rozsdamentes acélautoklávba helyeztük, melyet 200 °C-on tartottunk 2, 4, 8, 12 és 24 órán át. A 15.b ábrán a karbamid hőbomlása, majd a reakció során felszabaduló NH₃ gáztérben való feldúsulása, és TiONT-vel való érintkezése látható.



15. ábra A termikus nitrogénadalékolás sematikus ábrája. Az autoklávba helyezett mintatartó (c) elszeparálja egymástól a karbamidot és a TiONT-t (a), így 200 °C-on csak a felszabaduló ammóniagáz érintkezik a nanocsövekkel.

Mind az adalékolt, mind a kiindulási nanocsöveket 1 órás hőkezelésnek vetettük alá 400-900 °C közötti hőmérsékleteken. A kezeléseket statikus kemencében, környezeti atmoszférán, nem szabályozott felfűtési sebességgel (~30 °C/perc) végeztük el.

4.4.2 Ionimplantációs módszerek

Az ionimplantációs kísérleteket az MTA-TTK Plazmakémiai Kutatócsoportjában végeztünk el, melynek során nitrogén-ion bombázásos és plazmakezeléses módszerekkel kíséreltünk meg nitrogént építeni a TiONT szerkezetébe. A nanocsövekből alumínium fólia hordozós filmeket készítettünk. Ehhez TiONT vizes szuszpenzióját (20 mg/100ml) csepegtettük egy kapilláris pipettával a hordozóra, cseppenként rászárítva. A filmeket 60 °C-on szárítottuk egy napon át, majd a kísérletek megkezdéséig exsikkátorban tároltuk.

4.4.2.1 Nitrogén-ion bombázás

Az ion bombázást egy röntgen-fotoelektron spektrométer analitikai kamrájában hajtottuk végre nagy tisztaságú N₂-nel táplált Kratos MacroBeam ionágyú segítségével. Az ionágyú nyalábátmérője 2 mm. Az ágyú a felületet 8x8 mm²-en pásztázza. Az ionnyaláb és a minta felületének normálisa által bezárt szög 55° volt. A N₂⁺ ionokat 3 kV gyorsítófeszültséggel gyorsítottuk, a becsapódó ionok energiája 1,5 keV.

4.4.2.2 N₂ és NH₃ plazmakezelés

A plazmakezeléseket egy XPS-hez csatolt rozsdamentes acélból készült mintaelőkészítő kamrában (<1x 10⁻⁴ Pa alacsony nyomás) végeztük el. A nagy tisztaságú N₂ vagy NH₃ áramlási sebességét egy szelep szabályozza, amellyel a nyomást 5-7 Pa-ra állítottuk. Az előkészítő kamrához csatlakoztatott réztekercsre, 100 W konstans rádiófrekvenciás teljesítményt kapcsoltunk 13,56 MHz-es frekvenciával. A bias feszültség a negatív tartományban 100 és 300 V közötti érték. A kezeléseket 5-30 perces tartományokban végeztük. A minták a kezelés után közvetlenül átkerültek az analizáló kamrába, így környezeti levegővel nem érintkeztek.

4.5 Heterostruktúrák előállítása

4.5.1 Bizmut-oxiklorid/titanát rendszerek

A bizmut-oxikloridot csapadékképződési reakcióval állítottuk elő TiONT vizes szuszpenziójában.



1 g TiONT-t 50 ml ioncserélt vízben szuszpendáltunk ultrahangos kezeléssel 2 órán át, majd hozzáadtuk a rendszerhez a bizmut(III)-kloridot. A Ti:Bi atomarányt az egyik esetben 10:1, a másikban 100:1 értékre állítottuk be. A reakcióelegyet 24 órán át kevertettük, szűrtük, illetve ioncserélt vízzel mostuk addig, míg a szűrlet kloridion-mentes nem lett. Az így kapott pormintákat 60 °C-on szárítottuk 48 órán át.

A referenciaként használt tömbi fázisú BiOCl előállításához 2 g prekursorát kevertettünk 200 ml ioncserélt vízben 24 órán át, majd az így kapott fehér csapadékot a fenti módon szűrtük, mostuk és szárítottuk.

A mintákat 1 órán át tartó hőkezeléseknek vetettük alá statikus kemencében 200-900 °C-os hőmérséklet tartományban, 100 °C-onként emelve a hőmérsékletet. A kezeléseket környezeti atmoszférán, nem szabályozott felfűtési sebességgel (~30 °C/perc) végeztük el.

Az 1 és 10% Bi tartalmú mintákra BTiONT1 és BTiONT10-ként fogunk hivatkozni a dolgozatban, a „HK” előtag pedig a 400 °C-on hőkezelt mintákra értendő. Pl.: „HKBTiONT” a 400 °C-on hőkezelt, 1:10 Bi:Ti elemösszetételű TiONT.

4.5.2 Antimon-oxiklorid/titanát rendszerek

Az antimon-oxiklorid/TiONT rendszereket szolvotermális módszerrel állítottuk elő. Minden esetben a hordozóra vonatkoztatva 15 m/m% Sb-nak megfelelő mennyiségű antimon(III)-kloridot kevertettünk 0,28 dm³ etilén-glikol és víz 50:50 v/v%-os elegyében. A rendszer pH-ját 6 M-os NaOH vizes oldat cseppenként adagolásával állítottuk be 1-2 (ekkor nem volt szükség lúgra), 4-5, valamint 8-9 közé. Egy óra kevertetés után az elegyet egy 0,4 dm³-es PTFE betétes rozsdamentes acélautoklávba töltöttük és 12 órán át 120 °C-on tartottuk. Az így előállított sárga színű terméket ioncserélt vízzel mostuk addig, míg a szűrlet nem tartalmazott klorid-ionokat. A fenti kísérleteket anatóz TiO₂ hordozóval is megismételtük. A mintákat 60 °C-on szárítottuk 24 órán át.

Az szolvotermális szintézissel előállított termékeket és a referencia TiONT-t és TiO₂-t 1 órás hőkezelésnek vetettük alá 100-400 °C közötti hőmérsékleteken. A kezeléseket statikus kemencében, környezeti atmoszférán, nem szabályozott felfűtési sebességgel (~30 °C/perc) végeztük el.

Az egyes mintákra sok esetben „pH1”, „pH4” és „pH8”-ként fogunk hivatkozni a dolgozatban.

4.6 Vizsgálati módszerek

4.6.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és területhatárolt elektrondiffrakció (SAED)

A transzmissziós elektronmikroszkóp működési elve nagymértékben hasonló az optikai mikroszkópokéhoz. Fényforrás helyett azonban elektronágyút alkalmazunk, üveglencsék helyett pedig mágneses térrel kialakított lencsék fókuszálják az elektronokat. Ez a módszer lehetővé teszi a nanométeres mérettartományba eső anyagok morfológiájának és kristályszerkezetének tanulmányozását. Az elektronok mintán való áthaladásakor állítanak elő valódi, nagyított képet. Az elektronsugár a 100-400 kV tartományba esik.

Amennyiben az objektívlencse hátsó fókusz síkjában található apertúrát eltávolítjuk, a mintával találkozó elektronok diffrakciót szenvednek. Ez polikristályos anyagok esetén gyűrűk formájában jelenik meg. Ezzel az eljárással lehetőségünk van akár csak egy nanoobjektum szerkezetének vizsgálatára, így a mintában található kristályfázisok inhomogenitásának feltérképezésére is.

Munkánk során egy FEI Tecnai G² 20 X-Twin elektronmikroszkópot használtunk 200 kV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett.

4.6.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)

Pormintáink struktúráját egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk 10 kV gyorsítófeszültséggel, másodlagos elektron detektor alkalmazásával.

A mintáink elemanalízisét a pásztázó elektronmikroszkópba épített EDS detektorral határoztuk meg. A vizsgálati módszer elve az elektrongerjesztéssel járó karakterisztikus röntgensugárzás detektálása. Méréseinket egy Röntec QX2 spektrométerrel, 20 kV-os gyorsítófeszültség mellett végeztük.

4.6.3 Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffraktometria a kristályos anyagok vizsgálatára használatos módszer. A mérés alapja, hogy a mintát különböző beesési szögekben röntgensugárzásnak tesszük ki. Mivel a kristályos anyag kristályrács lapjainak soraival a röntgensugár különbözőképpen léphet kölcsönhatásba, így annak beesési szögétől függően erősítő vagy gyengítő

interferencia léphet fel. A Bragg egyenlet teremt kapcsolatot a besugárzás hullámhossza, a kristállysíkok közötti távolság és a besugárzás szöge között,

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

ahol θ a kristállysíkok és a beesési sugár által bezárt szög, d a síkok közti távolság, n a diffrakció rendje, pedig a röntgensugár hullámhossza.

A diffraktogramok információt adhatnak pl. az anyag kristályosságról, a krisztallitok méretéről vagy a rendszer fázisösszetételéről. Mintáinkat Rigaku Miniflex II asztali röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk. A diffraktogramokat a $2\Theta = 5-60^\circ$, tartományban rögzítettük, röntgenforrásként Cu K α (0,154 nm) alkalmaztunk.

4.6.4 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A röntgen-fotoelektron spektroszkópia egy fotoeffektuson alapuló eljárás, mely során az anyagból nagy energiájú röntgensugár hatására kilépő fotoelektronok kinetikus energiáját mérjük. A gerjesztő röntgensugár energiájának ismeretében meghatározhatjuk az elektron eltávolításához szükséges energiát. A detektor jelét a kötési energia függvényében ábrázolva, a csúcsok helyéből következtethetünk az atom kémiai környezetére és oxidációs állapotára.

A BiOCl/titanát mintáinkat PHOIBOS 150 MCD 9 típusú hemiszférikus analizátorral felszerelt SPECS spektrofotométerrel vettük fel. Az analizátor FAT (*Fixed Analyzer Transmission*) módban működött, Al anód K α sugárzását alkalmazva 20 eV átlépő energiával és 210W teljesítményű röntgen fotonágyúval (14 kV, 15 mA).

Az Al fólián hordozott TiONT vékonyrétegeket az MTA Plazmakémiai Kutatócsoportjában vizsgáltuk meg az egyes adalékolási eljárások után. A spektrumokat egy Kratos XSAM 800 készülékkel vettük fel, szintén FAT módban.

A kötési energiák meghatározásához a C1s csúcspozícióját (285,1 eV) használtuk referenciaként.

4.6.5 Raman-spektroszkópia

A titanát nanocsövek fázisátalakulását Raman spektroszkópiával is tanulmányoztuk. A mérések során pormintáinkat lézernyalábbal sugározzuk be, melynek hatására a minta egyes rezgéseivel kölcsönható fotonok rugalmatlanul szóródnak. A szóródott fotonok

energiaváltozását (Raman eltolódását) detektálva vizsgálhatjuk az anyag Raman aktív módusait.

Méréseinket Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal végeztük el, 532 nm-es hullámhosszúságú lézerforrás alkalmazásával. A spektrumokat 50-1200 cm^{-1} hullámszámtartományban 4 cm^{-1} -es spektrális felbontással vettük fel.

4.6.6 Fourier-transzformációs diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

Az Al fólián hordozott TiONT felületi funkciós csoportjait Fourier-transzformációs diffúz reflexiós infravörös spektrométerrel tanulmányoztuk. Ez a módszer lehetővé teszi, hogy durva felületű, akár pormintákat is vizsgálhassunk, illetve visszanyerhessük a mérések után. Mintáinkat Agilent Cary-670FTS-135 FT-IR spektrométerrel vizsgáltuk, mely BaF_2 ablakkal ellátott diffúz reflexiós egységgel rendelkezik. Jellemzően 32-szer vettünk fel egy spektrumot 2 cm^{-1} es spektrális felbontással. Az optikai utat cseppfolyós N_2 -ből származó N_2 gázzal öblítettük. Háttérként protonált titanát nanocsövet és kereskedelmi forgalomban kapható anatózt használtunk.

4.6.7 UV-látható spektroszkópia (UV-Vis, DR-UV-Vis)

Az UV-látható spektroszkópia a 200-800 nm közötti hullámhossztartományba eső elektromágneses sugárzás és a vizsgált anyag közötti kölcsönhatáson alapul. A folyadék vagy szilárd mintában kiváltott elektronátmenetektől többféle információ nyerhető.

Transzmissziós mérési módban a fényforrásnak transzparens anyagok (pl. folyadék, vékonyréteg) vizsgálhatók, melynek során annak fényelnyelését vizsgáljuk a besugárzó fény energiájának (hullámhosszának) függvényében. A *Lambert-Beer* törvény segítségével kromofór anyagok vizes oldatának vizsgálatára is használható, mely a fényelnyelés és a koncentráció közötti összefüggést adja meg:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (3)$$

ahol A a λ hullámhosszúságú fény abszorbanciája, ε a vizsgált kromoforra jellemző moláris abszorbancia (λ hullámhosszúságú fénybesugárzás esetén), c a kromofór koncentrációja, l pedig az optikai úthossz.

Szilárd minták (porok, filmek) vizsgálatára az ún. diffúz reflexiós mérési mód alkalmas, melynek során a fény egyik részét elnyeli az anyag, a másikat pedig visszaveri. A reflexiót nem abszolút értékben, hanem egy referenciaanyaghoz viszonyítva mérjük,

melynek az UV-látható tartományban nincs, vagy csak minimális elnyelése van. DR-UV-Vis módszerrel meghatározható egy félvezető optikai tiltott sáv szélessége, azaz a gerjesztési küszöbenergia, melynek hatására a vezetési sávból egy elektron „ugrik” a tiltott sávba. Ehhez a reflexiót Kubelka-Munk értékre váltjuk át,

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{(2R_{\infty})} = \frac{K}{S} \quad (3)$$

(ahol R_{∞} a végtelen réteg reflexiója, K az abszorpciós koefficiens, S pedig a szórási koefficiens) majd a $[F(R_{\infty})h\nu]^{0.5}$ értéket ábrázoljuk az energia (eV) függvényében. Az így kapott spektrum lineáris szakaszára egyenest (Tauc-illesztés) illesztve, majd $y=0$ -ra extrapolálva megkapható a tiltott sáv szélesség.

Munkánk során metilnarancs vizes oldatának abszorbancia-változását egy Hitachi U-2001 transzmissziós módban működő spektrofotométerrel vizsgáltuk. A spektrumokat 200-800 nm közötti tartományban 1 nm-es spektrális felbontással vettük fel.

Mintáink optikai tiltott sáv szélességét diffúz reflexiós UV-Vis (DR-UV-Vis) mérésekből határoztuk meg, egy reflexiós mérőfejjel ellátott Ocean Optic USB4000 UV-Vis spektrofotométer és DH-2000-BAL UV-Vis-NIR deutérium és halogén fényforrás segítségével, referenciaként nagytisztaságú BaSO_4 referenciát alkalmazva.

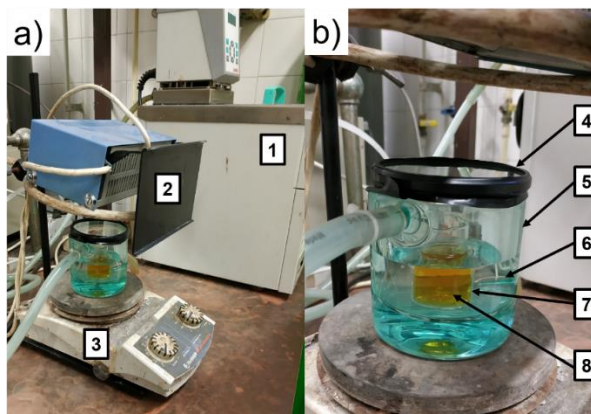
4.6.8 Nitrogénadszorpciós mérések

A módszer a gázok szilárd felületen való fiziszorpcióján alapszik. Segítségével meghatározható az adszorbens fajlagos felülete, pórusmérete-és térfogata, alakja, pórusátmérő-eloszlása. Az önként végbemenő adszorpció során a használt gázmolekulák van der Waals kölcsönhatással kötődnek a szilárd felületen, majd a nyomás csökkenésével deszorbeálódnak. A mérést Quantachrome NOVA 2200 típusú automata szorptométerrel végeztük, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on (77 K-en), $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történő 2 órás előkezelés után. A fajlagos felületet BET (Brunauer-Emmett-Teller) módszerrel, a pórusméret eloszlást BJH (Barret-Joyner-Halenda) módszerrel határoztuk meg.

4.6.9 Metilnarancs elszíntelenítési reakciók

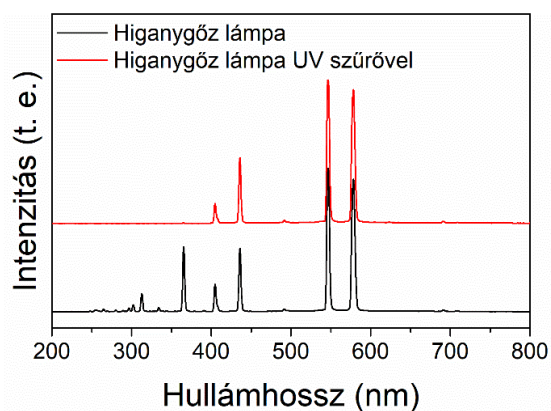
Katalizátorjelöltjeinket metilnarancs elszíntelenítési reakciókban vizsgáltuk UV vagy UV-látható fény besugárzása alatt. A kísérleti elrendezés a 16.a-b ábrán látható. A duplafalú üvegedényben keringő hűtőfolyadékot Julabo F12-MC termosztáttal tartottuk állandó, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékleten. Ez temperálta a hűtőközegként használt vizet, így

közvetve a metilnarancs-oldat hőmérsékletét. A reakcióelegyet mágneses keverő segítségével kevertettük.



16. ábra A fotokatalitikus tesztreakciók során használt rendszer (a), valamint a reaktor (b). 1. termosztát, 2. kvarclámpa, 3. mágneses keverő, 4. UV szűrő, 5. duplafalú üvegedény, 6. víz, 7. reakcióedény, 8. metilnarancs oldat.

Fényforrásként 40 W-os Medicor Q 250 kvarclámpát (higanygőz lámpa) használtunk, melynek emissziós spektruma a 17. ábrán látható. A látható fényű kísérletekhez a rendszert egy UV szűrővel egészítettük ki.



17. ábra A tesztreakciók során használt fényforrás emissziós spektruma UV szűrővel (piros) és nélküle (fekete).

A reakciók során 10 ml 10 mg/ml koncentrációjú metilnarancs oldathoz 10 mg katalizátort adtunk, majd ultrahangos kádban homogenizáltuk 2 percen át. A látható fényben végzett kísérletek során 30 percig sötétben kevertettük a rendszert a fényforrás bekapcsolása előtt, az adszorpciós-deszorpciós egyensúly eléréséhez.

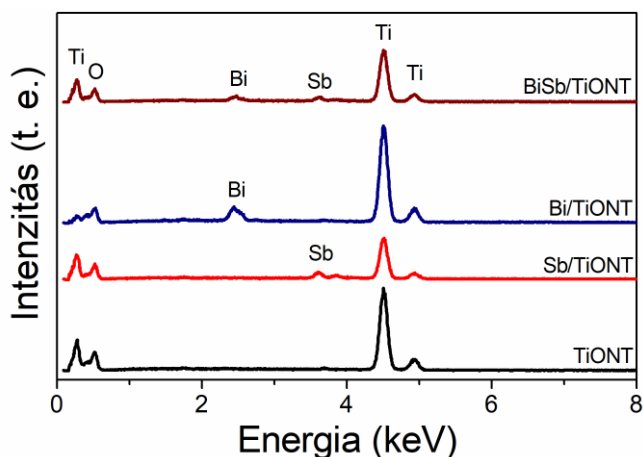
Az adott reakcióidő lejárta után a katalizátort centrifugálással választottuk el a folyadékfázistól, melyet UV-Vis spektrofotométerrel vizsgáltunk tovább.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 Bizmut és/vagy antimon tartalmú titanát nanocsövek szerkezete és stabilitása

5.1.1 Kvalitatív elemanalízis EDS segítségével

A mintáink kvalitatív elemösszetételét EDS vizsgálatok segítségével határoztuk meg. A TiONT esetében csak Ti (0,26; 4,5 és 4,94 keV) és O (0,52 keV) csúcsokat azonosítottunk, ahogy a 18. ábrán is látható. Ez azt jelenti, hogy a protonált titanát nanocsövek nem tartalmaznak EDS-sel kimutatható mennyiségben nátriumot. Az Sb/TiONT-ből antimon csúcs (3,6 keV), a Bi/TiONT-ből bizmut (2,46 keV), a BiSb/TiONT mintából pedig mindkettő jelenlétét kimutattuk. Szemmel látható, hogy az Sb jel intenzitása az Sb/TiONT, a Bi pedig a Bi/TiONT mintában nagyobb, mint a BiSb/TiONT esetében.



18. ábra A kiindulási TiONT és a bizmutter, antimonnal, valamint bizmutter és antimonnal ioncserélt TiONT EDS spektrumai.

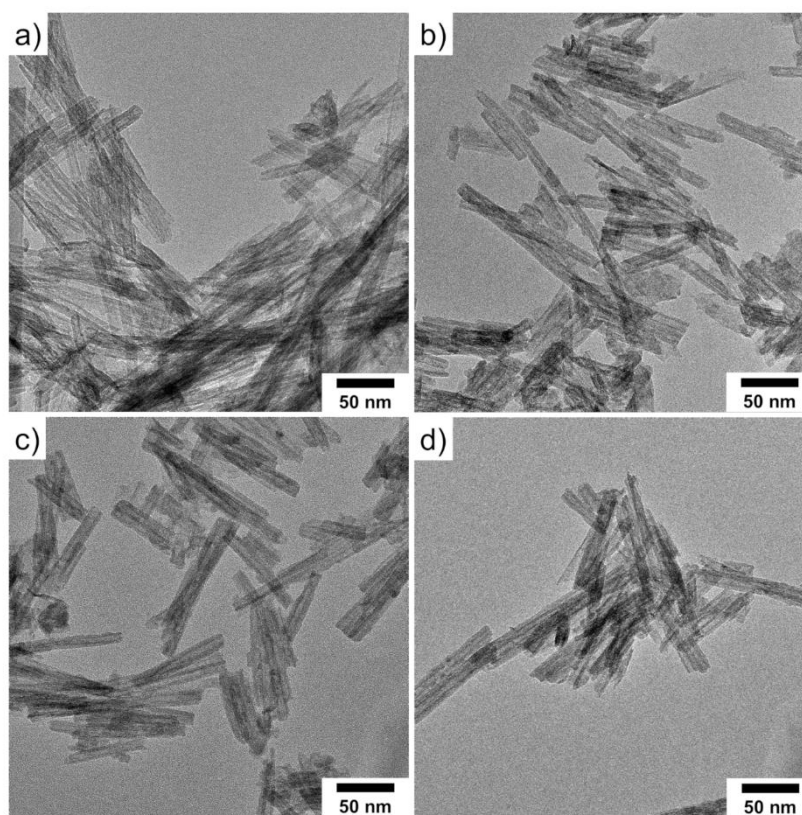
A vizsgálatok bizonyítják, hogy sikerült a protonált TiONT mellett egy tisztán csak antimont és egy csak bizmutot, illetve bizmutot és antimont együttesen tartalmazó TiONT-t előállítanunk. Az egyes elemek mennyiségi összetételét nem vizsgáltuk.

5.1.2 Morfológiai vizsgálatok TEM segítségével

Bár a minták elemösszetételéből egyértelmű, hogy sikerült bizmutot és/vagy antimont juttatnunk a TiONT-be, meg kell állapítanunk, hogy az ioncsere útján, vagy felületi klaszteredéssel, esetleg részecske/nanorészecske formájában került a rendszerbe. TEM vizsgálatok segítségével megvizsgáltuk, hogy találhatók-e nanorészecskék a TiONT felületén, vagy nagyobb részecskék a nanocsövek mellett. Ahogy a 19.a ábrán látható, a TiONT nyitott végű, réteges szerkezetű, valamint felületén nem láthatóak nanorészecskék.

sem. Ugyanezt állapíthatjuk meg a 19.b-d ábrákon látható Bi, Sb és BiSb titanátok esetében is. Hasonló eredmény tapasztalható TiONT Fe^{3+} , Mn^{2+} és Ni^{2+} ioncseréje után is, ahol a kiindulási titanát, illetve a kationcserélt változatai morfológiailag nem különböznek egymástól.^{166,167} Szubnanométeres skálán természetesen ebben az esetben is láthatnánk eltérést a TiONT és az ioncserélt változatai között, ahol már az atomi rétegtávolságok változása is megfigyelhető.

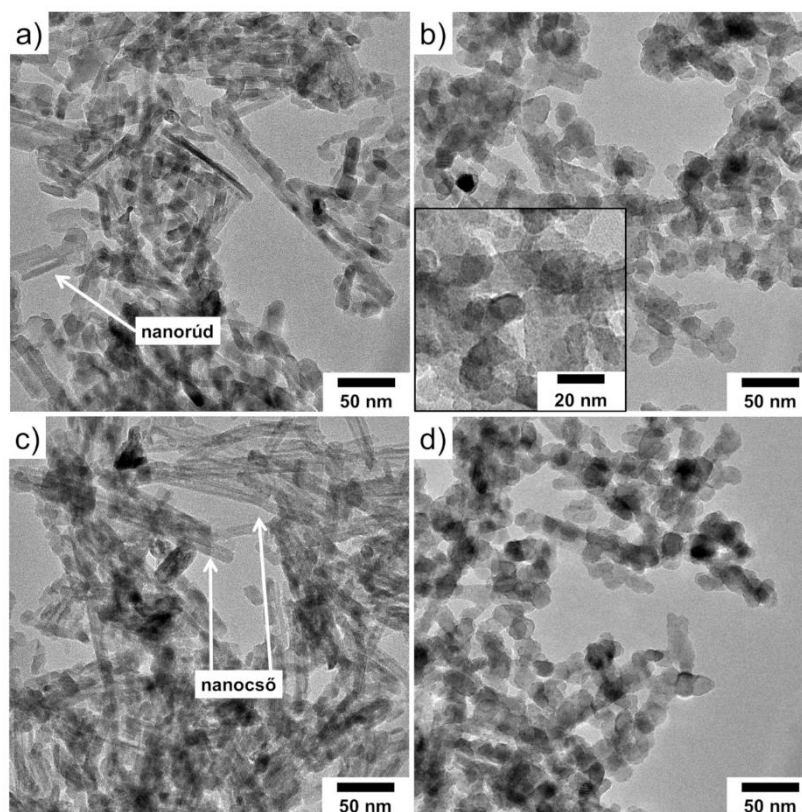
Az ioncserére tehát bizonyíték lehet, hogy az egyes mintákban nem mutatható ki egyértelmű morfológiai különbség, míg az EDS vizsgálatok alapján egyértelműen található Bi és/vagy Sb a mintákban (18. ábra).



19. ábra A kiindulási TiONT (a) és a bizmutteral (b), antimonnal (c), valamint bizmutteral és antimonnal (d) ioncserélt TiONT.

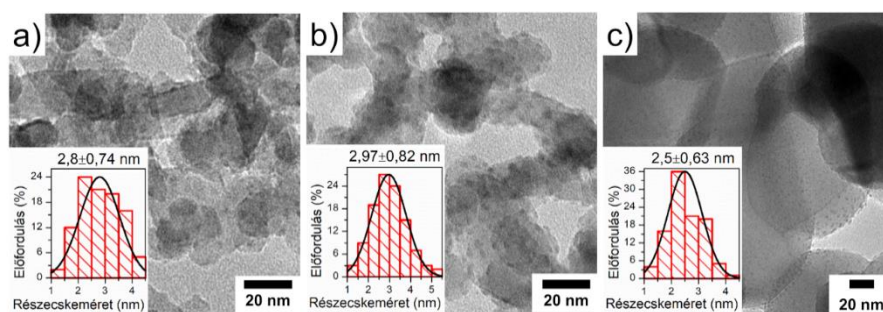
Ahogy az irodalmi áttekintésben is bemutattuk, a TiONT szerkezete és morfológiája hőkezelés hatására megváltozik, ezért 600 °C-os hőkezelés után is végeztünk TEM vizsgálatokat. Ahogy a 20.a ábrán is látható, a TiONT csöves morfológiája már összeomlik ezen a hőmérsékleten. A mintát nanorudak, illetve azok tovább aprózódott és megvastagodott darabjai jellemzik. A részecskék hossz-átmérő aránya jelentősen lecsökkent a kiindulási nanocsövekéhez képest. A 20.b ábrán Bi/TiONT teljes átalakulása figyelhető meg. A hőmérséklet hatására a Bi/TiONT-ből 20-40 nm hosszú 15-20 nm széles részecskék

keletkeztek. Ezeknek a felületén még kisebb, 2,8 nm körüli nanorészecskék váltak ki, melyek vélhetően nem a titán-oxidok családjába tartoznak. Az antimon tartalmú Sb/TiONT 600 °C-on sem mutat olyan nagymértékű morfológiai változást, mint a TiONT vagy a Bi/TiONT (20.c ábra). A mintában még mindig található ép nanocső, valamint a keletkezett nanorudak is hosszabbak a 600 °C-on hőkezelt TiONT-ből kialakult rudakéhoz képest. A bizmutot és antimont is tartalmazó BiSb/TiONT esetében a Bi/TiONT-hez hasonló változás tapasztalható, ahogy a 20.d ábrán is látható.



20. ábra A kiindulási TiONT (a) és a bizmutter (b), antimonnal (c), valamint bizmutter és antimonnal (d) ioncserélt TiONT 600 °C-os hőkezelés után

A Bi/TiONT mintákat alkotó nagyobb részecskék felületén 750 és 900 °C-os hőkezelés után is kisebb nanorészecskék láthatók (21.a-c ábrák). Méreteloszlásuk meglehetősen hasonló, 2,5-3 nm közötti mérettartományba esnek mindhárom hőkezelési hőmérsékleten.



21. ábra A Bi/TiONT minták TEM felvételei 600 (a), 750 (b) és 900 °C-os hőkezelés után, valamint a nagyobb részecskék felületén kiváló nanorészecskék méreteloszlása.

A TEM vizsgálatokból megállapítható, hogy az antimon késlelteti a TiONT morfológiai átalakulását, hiszen az Sb/TiONT minta még 600 °C-os hőkezelés után is tartalmaz nanocsöveket. Ezzel ellentétben a bizmut segíti a csöves morfológia összeomlását, valamint ez akkor is megvalósul, ha a Bi mellett Sb-t is tartalmaz a minta, ahogy a BiSb/TiONT esetében is látható.

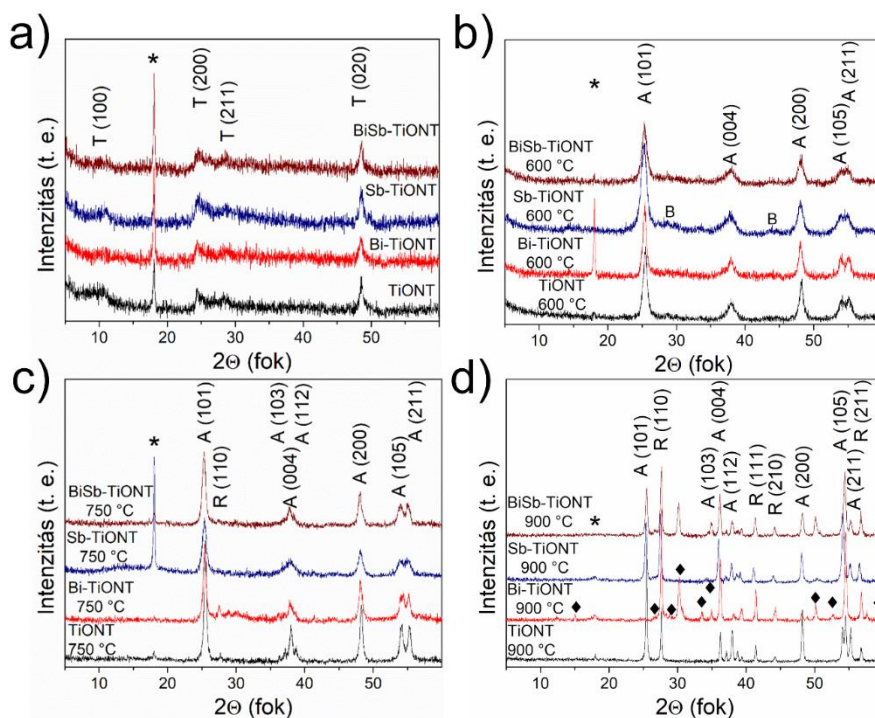
5.1.3 Szerkezetvizsgálat XRD-vel és Raman spektroszkópiával

A TiONT morfológiai átalakulása jellemzően szerkezeti változásokkal is jár.^{132,133} A kiindulási TiONT illetve a Bi és/vagy Sb tartalmú változatainak röntgendiffraktogramjai a 22.a ábrán láthatók. A négy minta diffrakciós mintázata között nincs számottevő különbség. A $2\theta = 10^\circ$ körüli széles (100) reflexió a feltekeredett rétegek közötti távolságból származtatható. További három reflexió jelenik meg a mintákban $24,5^\circ$ (200); $28,65^\circ$ (211) valamint $48,6^\circ$ (020) körüli 2θ értéknél. Ezek a trititanát nanocsövekre jellemző reflexiók.¹²

A 600 °C-on hőkezelt minták diffraktogramjai a 22.b ábrán láthatók. Új reflexiók jelentek meg az összes minta esetében, míg a trititanát fázisra jellemzők már nem láthatók. Az új fázist az anatóz TiO_2 -ként azonosítottuk (JCPDS 21-1272), reflexiói $2\theta = 25,45^\circ$ (101), $37,9^\circ$ (004), $48,15^\circ$ (200), $54,1^\circ$ (105), $55,05^\circ$ (211) értékeknél találhatók. A mintasorozatra összességében jellemző, hogy a trititanát-anatóz fázisátalakulás alacsony kristályossági fokú TiO_2 -t eredményez.¹⁶⁸ Ezt bizonyítja a (004) Miller-indexszel jelölt széles reflexió, ami három másik konvolúciójából származik. Továbbá megfigyelhető, hogy a $2\theta = 54,1^\circ$; $55,05^\circ$ értékeknél látható reflexiók az Sb/TiONT és BiSb/TiONT minták esetében még szintén nem váltak teljesen szét. A legélesebb reflexiók a Bi/TiONT mintázatában figyelhetők meg, azaz a fázisátalakulás itt a leginkább előrehaladott. Az antimon tartalmú minták diffraktogramjain két széles, alacsony intenzitású reflexió látható $2\theta = 29,2^\circ$ (002) és 44° (003)-nál, melyek vélhetően a B- TiO_2 -höz rendelhetők (JCPDS 74-1940).⁹

A 750 °C-os hőkezelés hatására az anatáz fázis kristályossági foka már nagyobb a 600 °C-on képződött TiO₂-khöz képest. A TiONT esetében (22.c ábra) már megjelennek az anatáz (103) és (112) Miller-indexű reflexiói $2\theta = 37,2^\circ$ és $38,83^\circ$ -oknál. Ez a jelenség leginkább a bizmut tartalmú mintákban mutatkozik meg. A Bi/TiONT esetében az anatáz fázis kristályossága nem nő jelentősen, ellenben egy új reflexió megjelenése tapasztalható $2\theta = 27,6^\circ$ -nál, ami a rutil TiO₂ (110) Miller-indexű reflexiója. Ez a TiONT minta esetében is látható, bár intenzitása jelentősen kisebb. Az Sb/TiONT esetében az anatáz fázisátalakulás nem fokozódik, valamint új reflexió megjelenése sem mutatható ki. Ellenben az antimont szintén tartalmazó BiSb/TiONT reflexiói élesebbek a 600 °C-on hőkezelt változatához képest.

Az ARF 900 °C-on (22.d ábra) már valamennyi mintára jellemző. Ezen a hőmérsékleten $2\theta = 27,6^\circ$ (110) mellett már a $41,35^\circ$ (111), $44,19^\circ$ (210) valamint $56,82^\circ$ (211) reflexiók is megjelennek. Az anatáz (101) és a rutil (110) reflexióinak intenzitásarányából összehasonlítható az egyes minták anatáz-rutil fázisösszetételének aránya.¹⁶⁹ A TiONT esetében az anatáz reflexiója nagyobb, mint a rutilé. Az Sb/TiONT és a BiSb/TiONT esetében a rutil (110) hasonló mértékben, kissé nagyobb intenzitású, mint az anatáz (101). A Bi/TiONT esetében viszont anatáz reflexiók egyáltalán nem láthatók. A bizmut tartalmú Bi/TiONT és BiSb/TiONT esetében ezen a hőmérsékleten új fázis jelenik meg a rutil mellett. Azonosításukhoz *Kidchob* és munkatársainak tanulmánya volt segítségünkre, akik Ti és Bi szolt választottak le különböző szubsztrátok felületére, 75:25 atomszázalékos arányban.¹⁷⁰ A mintákat hőkezeléseknek vetették alá 300-900 °C-os hőmérséklet tartományban, környezeti atmoszférában, 100 °C-onként növelve a hőmérsékletet. Tapasztalatuk szerint 600-700 °C-on monoklin Bi₂Ti₄O₁₁ (JCPDS 32-118), 800-900 °C-on pedig köbös Bi₂Ti₂O₇ képződik. A Bi/TiONT mintában a monoklin bizmut-titanátot sikerült azonosítanunk, mely reflexiók részben előfordultak a BiSb TiONT-ban is. Az antimon oxidációjára, illetve Sb-tartalmú fázis kialakulására nem tudunk következtetni méréseinkből. Irodalmi adatok szerint 600 °C-on olvadás,¹⁷¹ magasabb hőmérsékleten pedig a hóbomlás jellemző az antimonra-oxidokra.¹⁷²



22. ábra A kiindulási TiONT és a bizmuttal, antimonnal, valamint bizmuttal és antimonnal ioncserélt TiONT röntgen diffraktogramjai hőkezelés előtt (a), illetve 600 °C (a), 750 °C és 900 °C-os (d) hőkezelés után. ♦ a bizmut-titanátokhoz tartozó reflexiókat jelöli. A csillaggal jelölt reflexió a minta rögzítéséhez használt PTFE-ből származik.

Az eredményekből világosan látható, hogy a kiindulási TiONT a trititanát nanocső szerkezettel jellemezhető illetve hogy ez a struktúra nem változik meg Bi és/vagy Sb hozzáadása után, a különböző fémionokkal ioncserélt TiONT-hez hasonlóan.^{166,167} A hőkezelések hatására viszont megnyilvánul az egyes elemek szerkezetre gyakorolt hatása. A kiindulási TiONT 600 °C-on anatáz alakul, melynek kristályossága nő a hőkezelés hőmérsékletével, valamint 900 °C-on egy kevert, rutil és anatáz TiO₂-rendszer alakot. A fenti fázisátalakulást az antimon képes gátolni, késleltetni. Ezzel ellentétben a bizmut felgyorsítja, elősegíti a trititanát-anatáz, valamint az anatáz-rutil fázisátalakulást. Amennyiben a TiONT bizmutot és antimont is tartalmaz, a szerkezeti átalakulás 900 °C-on már nem annyira előrehaladott, mint a Bi/TiONT esetében. Tehát megállapítható, hogy a Bi mennyisége is befolyásolja ezt a szerkezetváltozást, hiszen ebben a mintában a bizmut bemérési koncentrációja fele volt a Bi/TiONT-hoz képest. Ezen kívül megállapítható, hogy a Bi/TiONT-ből 900 °C-os hőkezeléssel kialakítható a rutil TiO₂/Bi₂Ti₄O₁₁ határfelület, mely a látható fény tartományában alkalmas lehet pl. szénhidrogének fotooxidációjára.¹⁷³ Az általunk bemutatott szintézis egy új megoldás az ilyen rendszerek kialakítására.

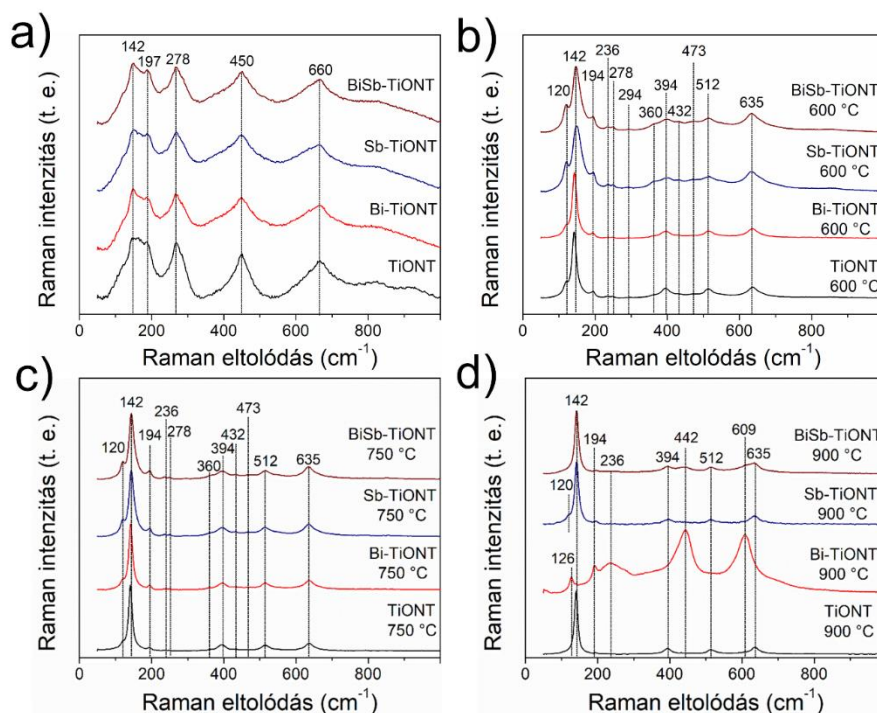
A titanát nanocsövek fázisátalakulását Raman spektroszkópiával is tanulmányoztuk. A 23.a ábrán 5 csúcs jelenik meg minden spektrum esetében. A 142 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs nyomnyi anatáz jelenlétére utal.¹⁶ A 197 cm^{-1} -nél lévő sáv a titanát nanocsövekre, illetve az anatáz TiO_2 -re (E_g) is jellemző lehet.¹⁷⁴ A 278 , 450 és 600 cm^{-1} -nél található csúcsok a TiONT Ti–O vázrezgését,¹⁷⁵ vagy az éleknél csatlakozó TiO_6 oktaéderek Ti–O–Ti rezgéséhez rendelhető sávokat jelentik.¹⁷⁶

A 600 °C -os hőkezelés hatására a TiONT Raman színeképében megjelennek az anatáz TiO_2 rezgési módusai $142 (E_g)$, $194 (E_g)$, $395 (B_{1g})$, $512 (A_{1g}/B_{1g})$ és $612 (E_g)\text{ cm}^{-1}$ értékeknél (23.b ábra).¹⁷⁴ A 120 cm^{-1} -nél található sáv a monoklin B- TiO_2 -höz tartozó aszimmetrikus rezgési módushoz rendelhető (B_g). Az antimon tartalmú minták esetében a B- TiO_2 további sávjai jelennek meg $236 (B_g)$, $294 (A_g)$, $360 (A_g)$ és $432 (A_g)\text{ cm}^{-1}$ -nél.¹⁷⁷ Ezek a sávok minden esetben kis intenzitásúak, de az Sb/TiONT esetében erősebbek a BiSb/TiONT-hez képest. A Bi/TiONT spektruma TiONT-hez hasonló, de a 120-cm^{-1} -nél lévő B_g sáv intenzitása kisebb, mint a kiindulási TiONT-ben.

A hőmérséklet további emelésével, 750 °C -on a TiONT és a Bi/TiONT mintákban az anatáz sávok mellett továbbra is található egy gyenge sáv 120 cm^{-1} -nél, melynek intenzitása már kisebb a 600 °C -on hőkezelt mintákéhoz képest (23.c ábra). Ez a sáv az antimon tartalmú minták esetében jelentősen nagyobb intenzitású, illetve jobban elválik az anatáz 142 cm^{-1} -nél lévő E_g sávjától. Ezekben az anyagokban a B- TiO_2 további rezgési módjai már nehezen különíthetők el az alapvonalától.

A 900 °C -os hőkezelés hatására, ahogy a 23.d ábrán látható, a TiONT minta esetében csak anatáz TiO_2 sávok jelennek meg a spektrumban. A B- TiO_2 120 cm^{-1} -nél található B_g sávja már csak az Sb/TiONT mintából mutatható ki. A Bi/TiONT esetében három fázist sikerült azonosítanunk. A rutil TiO_2 B_{1g} , E_g és A_{1g} sávjai 142 , 442 és 609 cm^{-1} -nél található.¹⁷⁸ A rutil B_{1g} sávja és az anatáz TiO_2 E_g sávja ugyanazon hullámszámértéken jelenik meg. Az anatáz B_{1g} és a 631 cm^{-1} -nél található E_g sávja átlapolódik a rutil intenzív sávjával, aszimmetrikus csúcsokat eredményezve. Az XRD vizsgálatok alapján tudjuk, hogy a minta tartalmaz bizmut titanát fázist is. A $800\text{-}900\text{ °C}$ -on képződő $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -ra jellemző sávokat nem találtunk a spektrumban. A $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ sávjai 128 és 192 , illetve 230 cm^{-1} -nél jelenik meg az irodalmi adatok szerint.¹⁷⁹ A Bi/TiONT esetében 194 cm^{-1} -nél az anatáz E_g sávját is azonosíthatjuk, de 263 cm^{-1} körüli csúcs szimmetriájából arra lehet következtetni,

hogy az több csúcs konvolúciójából származik. A 126 cm^{-1} -nél található csúcs pedig vélhetően a $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ fázishoz rendelhető.



23. ábra A kiindulási TiONT és a bizmuttal, antimonnal, valamint bizmuttal és antimonnal ioncserélt TiONT Raman spektrumai hőkezelés előtt (a), illetve 600 °C (a), 750 °C és 900 °C-os (d) hőkezelés után.

A TiONT szerkezetét és morfológiáját tehát eltérő módon befolyásolják a különböző fémek, jelen esetben a bizmut és az antimon. Ez a jelenség leginkább hőkezelés hatására tapasztalható. A TiONT csöves morfológiája megszűnik, megindul a nanorúd, majd a szabálytalan alakú nanorészecskék képződése, melynek mérete 900 °C-on már elhagyja a nanométeres mérettartományt. Az alakbeli változással párhuzamosan a trititanát szerkezet monoklin B-TiO₂-vé, majd tetragonális anatózá, végül pedig a szintén tetragonális rutillá alakul át a hőkezelés hőmérsékletének emelésével. Tapasztalataink antimon jelenlétében stabilabb a B-TiO₂ fázis, melynek jelenléte leginkább Raman aktív módusok vizsgálatával igazolható. Ezzel ellentétben a bizmut elősegíti a trititanát–anatóz fázisátalakulást, B-TiO₂ pedig nem mutatható ki az általunk alkalmazott anyagvizsgáló módszerekkel. Emellett 900 °C-on egyedül a Bi/TiONT minta esetében alakult át a trititanát rutil TiO₂-vé. A bizmutot és antimont is tartalmazó BiSb/TiONT esetéből látható, hogy az antimon szerkezet-stabilizáló és a bizmut destruktív hatása közül az előbbi érvényesül. A fenti jelenségekre magyarázat lehet, hogy a bizmut és az antimon ionsugara és ioncsere tulajdonságai különböznek egymástól. A különböző kationok befolyásolhatják a TiONT

hőmérsékletfüggő szerkezeti és morfológiai átalakulását, ahogy az irodalmi összefoglalóban is bemutattuk (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+). A bizmut a hőkezelés hatására kivált a titán-oxid szerkezetből, és a TiO_2 felületen bizmut-titanát réteget alkotva szegregálódott már $600\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés után. A bizmut-titanát kialakulásának egyik alapfeltétele a megfelelő Bi:Ti arány, ahogy korábban írtuk. Ez magyarázza, hogy az BiSb/ TiO_2 NT esetében, melyben a bemért Bi mennyisége fele a Bi/ TiO_2 NT-hez képest, sem felületi nanorészecskéket, sem bizmut-titanát fázist nem mutattunk ki a hőkezelt minták esetében. Szintén mennyiségi okokra vezethető vissza az, hogy a Bi/ TiO_2 NT esetében az anatóz TiO_2 maradéktalanul átalakult rutillá. Az antimon esetében hasonló hatás érvényesülhet, mint a Na-ionnál, ami a B- TiO_2 kialakulásának kedvez. A nátriummal ellentétben viszont az antimon hőbomlás során távozik a rendszerből a hőkezelés hatására, így lehetővé válik a különböző titán-dioxidok kialakulása.

5.2 Nitrogénnel adalékolt titanát nanocsövek vizsgálata: szerkezet és stabilitás

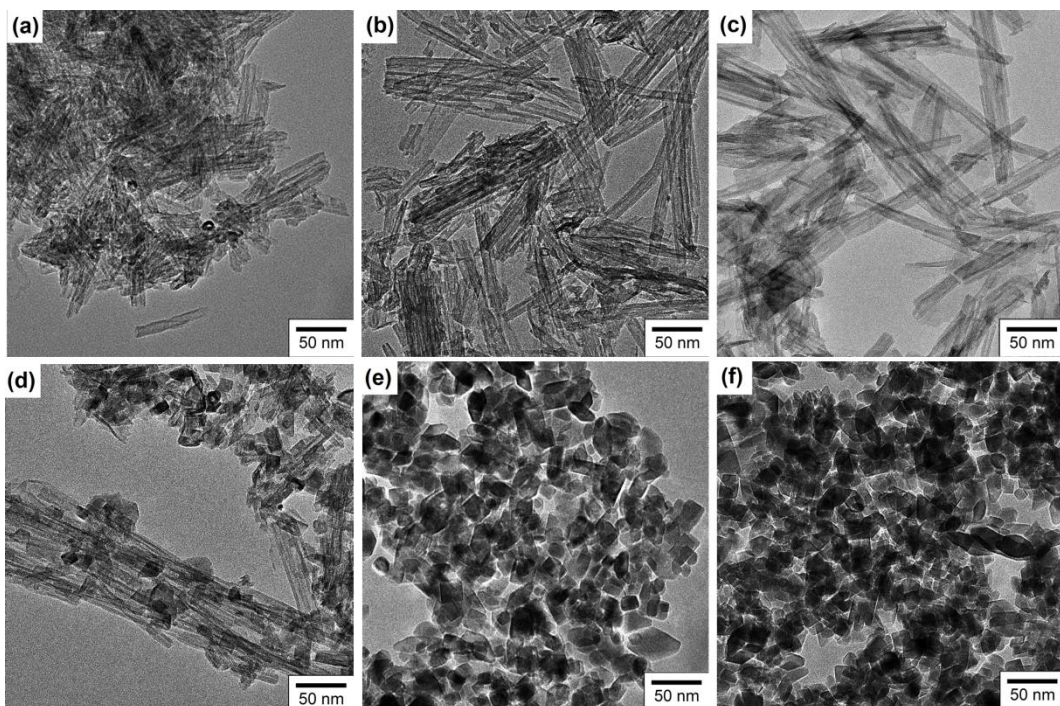
Az alábbi fejezetben a TiO_2 NT szerkezet két, egymástól különböző nitrogénadalékolási lehetőségét mutatjuk be. Az első módszerben a karbamid hőbomlásából származó ammóniagázt használtuk nitrogén forrásként, a másodikban pedig különböző nitrogén-ionimplantációs technikákat alkalmazunk.

5.2.1 Termikus adalékolás

5.2.1.1 Részecskeméret, morfológia és kémiai környezet vizsgálata

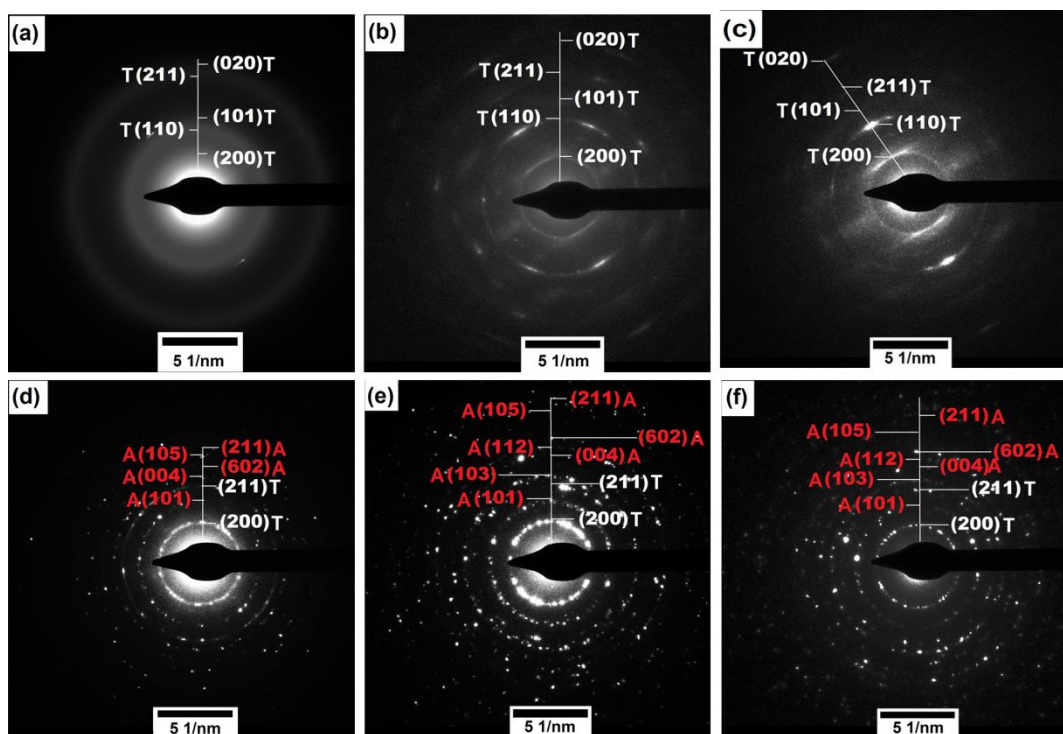
5.2.1.1.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia

A 24. ábrán a kiindulási és a 2-24 órán át adalékolt nanocsövek morfológiai változása figyelhető meg. A 24.a ábrán látható hidrotermális úton előállított TiO_2 NT nyitott végű, csöves szerkezetű, a csövek hossza 110-120 nm, belső átmérőjük 6-7 nm, külső átmérőjük 14-15 nm közé esik. A növekvő nitrogén adalékolási idő hatását az 24.b-f ábrák szemléltetik. A 2 és 4 órás adalékolás után nem tapasztalható változás, majd 8 óra elteltével a 24.d ábrán látható, hogy a csöves morfológia mellett közel 25 nm hosszú részecskék és csődarabkák jelennek meg. Növelve az adalékolási időt, a 24.e-f ábrákon megfigyelhető, hogy a TiO_2 NT 20-30 nm-es mérettartományba eső kocka, illetve oktaéderes részecskékké kristályosodik át. Hasonló morfológiájú TiO_2 előállítása a szakirodalom szerint nagy nyomáson, vagy felületaktív anyagok, esetleg ionos folyadék felhasználásával lehetséges.^{180,181}



24. ábra A kiindulási (a) és a 2 (b), 4 (c), 8 (d), 12 (e), 24 (f) órás nitrogén-adalékolásnak alávetett TiONT-k TEM felvételei.

A 24. ábrán bemutatott nanoszerkezeteket határolt területű elektrondiffrakcióval is megvizsgáltuk. Az eredmények a 25. ábrán láthatók.



25. ábra A kiindulási (a) és a 2 (b), 4 (c), 8 (d), 12 (e), 24 (f) órás nitrogén-adalékolásnak alávetett TiONT-k SAED felvételei. A trititanát fázishoz tartozó diffrakciók Miller-indexei fehér, az anatóz TiO_2 piros színnel jelölve.

A 25.a-c ábrákon látható diffrakciós gyűrűk a trititanát fázishoz tartoznak. Összevetve a 24.a-c ábrákkal megállapítható, hogy az adalékolás első 4 órájában sem szerkezeti, sem morfológiai változás nem történik. A 25.d ábrán tűnnek fel először anatóz TiO_2 diffrakciós gyűrűk, melyekből arra következtethetünk, hogy a 24.d ábrán a nanocsövek mellett látható részecskék fázisátalakuláson mentek keresztül. A 25.e-f ábra ezt a feltételezést tovább erősíti. Itt a diffrakciós gyűrűk intenzitása jelentősen megnő, a 8 óra adalékolás után készített felvételen láthatóhoz képest. Ez jól egyezik a 24.e-f ábrákon látható jelenséggel, miszerint a csöves morfológia helyett kizárólag izomorf nanorészecskék alkotják a mintákat. Ezek már bizonyítottan átkristályosodási folyamat eredményei. Rutil TiO_2 fázis nem alakul ki a fenti szintéziskörülmények alatt¹².

5.2.1.1.2 Elemanalízis és kémiai környezet vizsgálata EDS, XPS és DRIFTS módszerekkel

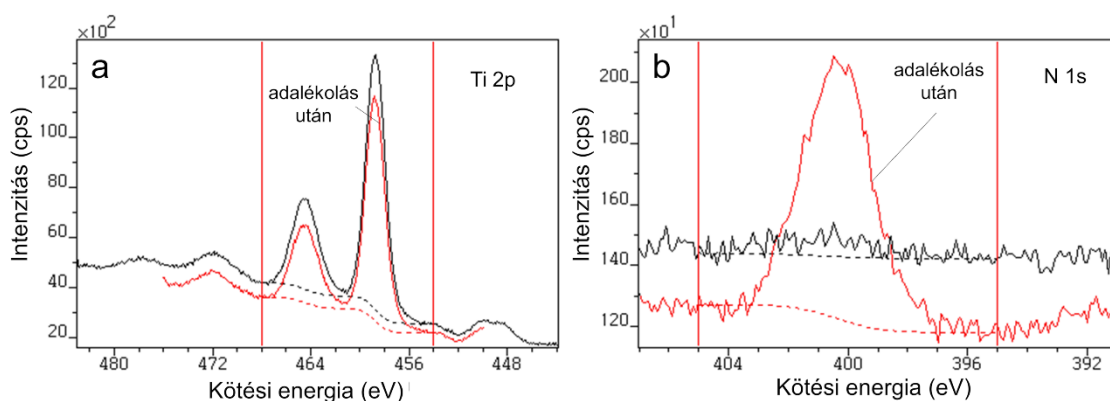
Az egyes minták nitrogéntartalmát EDS elemanalízissel határoztuk meg. Az eredményeket a 1. táblázatban foglaltuk össze.

Adalékolási idő (h)	Nitrogéntartalom (atom%)
2	0,11
4	0,13
8	0,70
12	6,30
24	6,60

1. táblázat Az egyes minták EDS szerinti nitrogéntartalma az adalékolást követően.

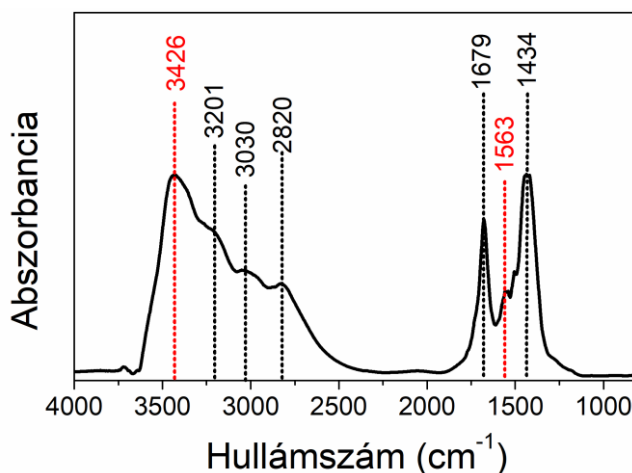
A közelmúltban megjelent, különböző nitrogénnel adagolt titán-oxidokkal foglalkozó közleményekben a röntgen-fotoelektron spektroszkópiával^{182,102,115,118} mért nitrogéntartalom 0,5-30 atom% közötti tartományban változik. Az EDS vizsgálatok alapján az adalékolt mintáink nitrogén tartalma ebbe a tartományba esik, de az XPS-sel ellentétben az EDS nem csak a felületet (kb. 5 nm), hanem a tömbi fázist is vizsgálja (kb. $1 \mu\text{m}^3$). A 24 órán át adalékolt mintánkat XPS-sel is tanulmányoztuk. A 26.a ábrán titán fotoemissziós spektruma látható. A dublett csúcsok 459 eV ($\text{Ti } 2p_{3/2}$) és 464,5 eV ($\text{Ti } 2p_{1/2}$) kötési energiánál találhatók, melyek a Ti^{4+} oxidációs állapotra jellemzőek.²⁶ A csúcsok az adalékolás után is szimmetrikusak, tehát a szerkezeti és morfológiai átalakulás ellenére sincs redukált titán a mintában. Az 26.b ábrán látható N 1s vonal csúcsmaximuma 400 eV körül található. Az irodalmi adatok szerint a különböző nitrogénnel adalékolt titán-dioxidok esetében számos, egymástól eltérő, vagy ellentmondó megállapítást tettek ennek a

nitrogénpozícióinak azonosításakor. Ilyen kémiai környezet pl. a Ti-O-N, N₂, N-H,¹⁸³ amidok, felületi NH₂ csoport, (mely akár hidrogénkötésben is ugyanott található),¹⁸⁴ NH_x,¹⁸⁵ esetleg O-Ti-N,¹⁸⁶ melyek mind intersticiális nitrogénpozícióknak tekinthetők. A kísérleteink során a karbamidot illetve a TiONT-t egymástól elszeparálva helyeztük el a reaktorunkban, de nem zárható ki, hogy *Kisch* munkájához hasonlóan a rendszerbe szén is kerülhetett a nitrogén mellett.¹¹² A C-N és C=N kötések 399,2 és 400,4 eV-nál találhatók, melyek szintén az általunk detektált kötési energiával rendelkező nitrogénre jellemzők.¹⁸⁷ A titán-nitrid nitrogénjének kötési energiáját ismerve (396,5 eV), esetünkben az O-Ti-N konfigurációt nem tartjuk valószínűnek.



26. ábra A karbamid hőbomlásából származó ammóniagázzal 24 órán át adalékolt TiONT Ti 2p (a) és N 1s (b) XPS spektrumai.

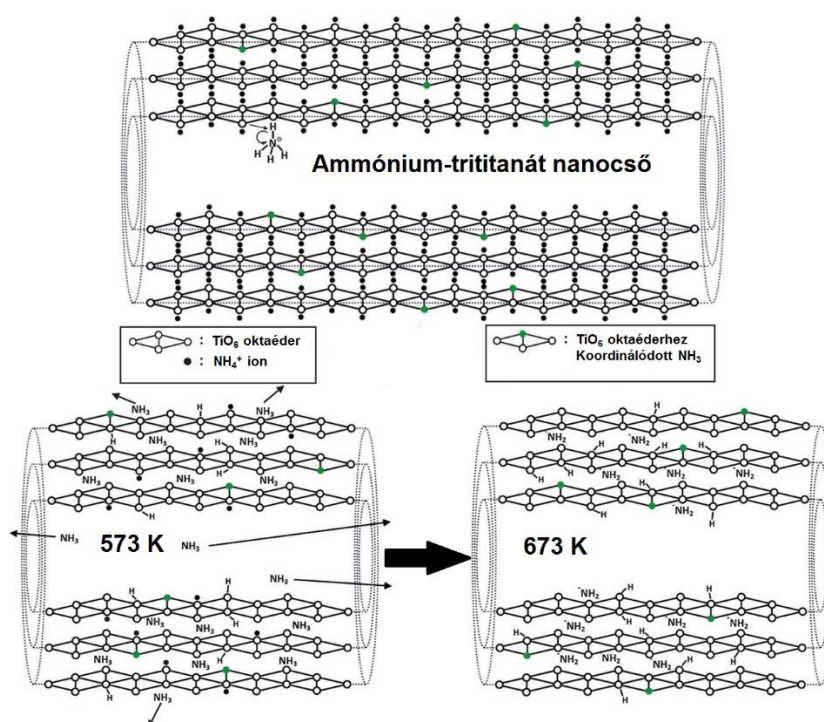
Hogy pontosabb képet kaphassunk a szerkezetbe adalékolt nitrogén kémiai környezetéről, DRIFTS vizsgálattal egészítettük ki tanulmányunkat. Az 27. ábrán a 24 órán át adalékolt mintánk DRIFT spektruma látható.



27. ábra A 24 órán át adalékolt TiONT DRIFT spektruma.

A 3201, 3030 és 2820 cm^{-1} -nél megjelenő széles abszorpciós sávok az NH_4^+ ion N-H vegyértékrezgéshez, az 1679 és 1433 cm^{-1} -nél található csúcsok pedig az NH_4^+ szimmetrikus és aszimmetrikus hajlító rezgéseihez rendelhetők. A 3426 cm^{-1} -nél megjelenő széles sáv az O-H vegyértékrezgésre jellemző, de ugyanebben a tartományban található az aminocsoportokhoz tartozó N-H vegyértékrezgés is. Utóbbi jelenlétét az 1563 cm^{-1} -nél található sáv erősíti meg, ami az NH_2 hajlító rezgéséből származik.

Az XPS és DRIFTS eredményeink a Chang és munkatársai által kidolgozott TiONT nitrogén adalékoláshoz hasonlíthatók.¹¹⁶ Ők kihasználva a nanocsövek ioncserélő képességét, NH_4Cl -t használva NH_4^+ ionokra cserélték a protonált TiONT hidrogénionjait. Az így módosított szerkezetet hőkezeléseknek vetették alá és megfigyelték a nanocsövek szerkezeti és morfológiai átalakulását, valamint a nitrogén kémiai környezetét és annak megváltozását. Megállapították, hogy 300 °C-on ammónia szabadul fel a szerkezetből, a TiONT pedig fragmentálódik vagy megrövidül. Ez a jelenség vélhetően a nanocső falai közötti HN_3 gáz nyomásának tulajdonítható. Emelve a hőmérsékletet 400 °C-ra, az $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ szerkezet B-TiO₂ és anatóz TiO₂-vé alakult át, valamint NH_2 csoportokat is kimutattak a mintában. Ez az anyag 2,76-2,96 eV közötti tiltott sáv szélességgel rendelkezik. Magasabb hőmérsékletű hőkezelés esetén a nitrogén távozik a rendszerből. Az NH_4^+ , NH_3 és NH_2 titanát nanocső szerkezetbe épülését az 28. ábra szemlélteti.



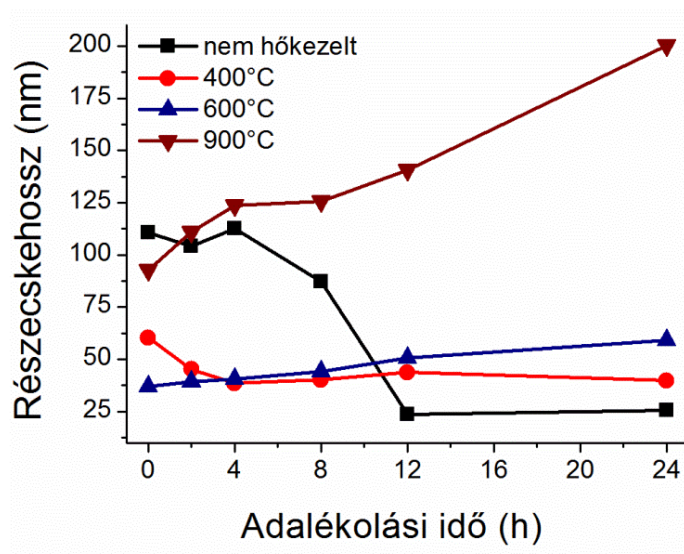
28. ábra Az ammónium-trititanát és az NH_2 csoportok kialakulása a hőkezelés hatására¹¹⁶

Az általunk alkalmazott adalékolási eljárás után nem mutatható ki a fenti tendencia, az ammónium-ion és az aminocsoportok 200 °C-on, 24 órás kezelés után együttesen vannak jelen a mintában. Elképzelésünk szerint az NH₃ adszorbeálódhat a TiONT felületén, vagy kémiai kötés alakulhat ki a protonált TiONT ioncsere pozícióban lévő hidrogénje és az ammónia között, esetleg a trititanát rétegek közé behatolva elősegítheti annak ammónium-titanáttá alakulását.^{116,182}

5.2.1.2. Stabilitás vizsgálat

5.2.1.2.1 Részecskeméret változás (TEM)

Az előző fejezetekbe már láthattunk példákat arra, hogy TiONT szerkezete hőkezelés hatására megváltozik és ezt az átkristályosodást rendszerint morfológiai átalakulások kísérik.^{133,188} Ennek mértékét az átlagos részecskehossz változásával jellemeztük. A TEM felvételek segítségével meghatároztuk a nem hőkezelt és a 400, 600 és 900 °C-on 1 órán át kalcinált mintáink méretét. A részecskeméret változását az adalékolási idő függvényében a 29. ábrán ábráztuk.



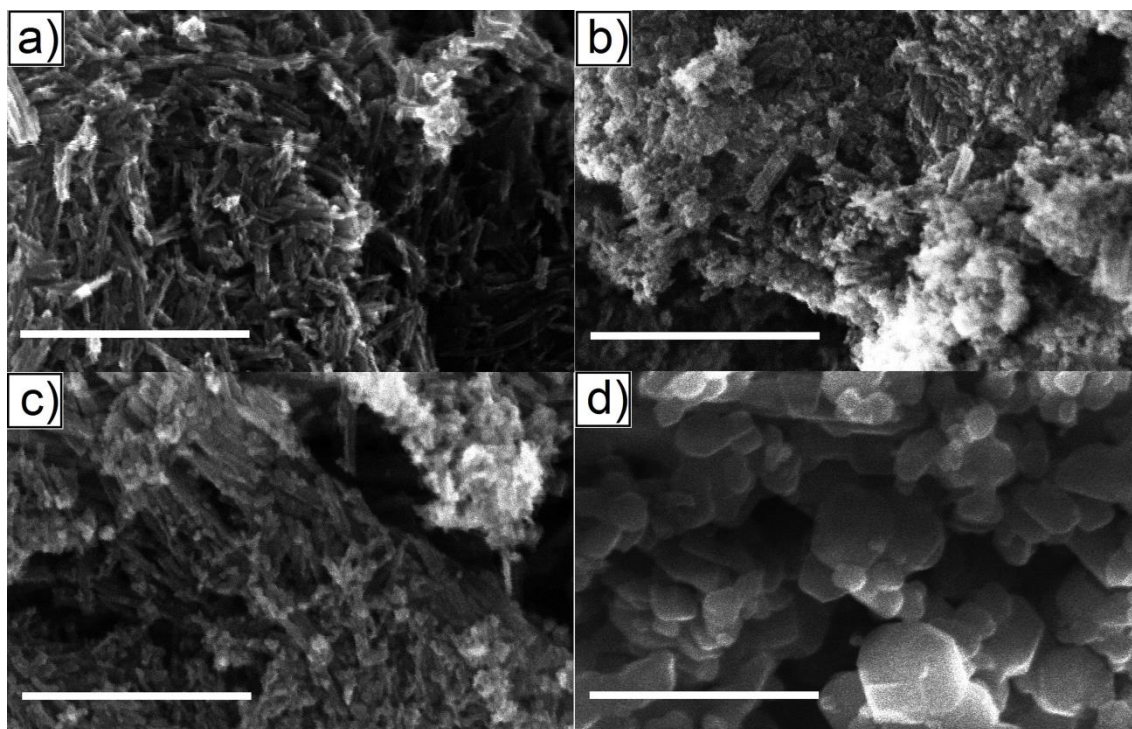
29. ábra A nem hőkezelt, valamint a 400, 600 és 900 °C-on 1 órán át kalcinált minták átlagos részecskehossz-változása az adalékolási idő függvényében. A görbék nem illesztések eredményei.

A nem hőkezelt minták esetében a 24.b-c ábrákon már láthattuk, hogy a 2 és 4 órás adalékolás nem okozott morfológiai vagy méretbeli változást. A kezdeti ~110 nm-es részecskehossz 8 óra után ~85 nm-re csökkent. Ennek oka a mintában megjelenő izomorf részecskék és csődarabkák, melyek az 24.d ábrán láthatóak, és hosszuk jelentős mértékben

eltér a kiindulási nanocsövektől. A 12 és 24 órás adalékolás hatására az átlagos részecskehossz 25 nm körüli értékre csökkent, miközben a tubuláris morfológia teljesen eltűnt. Ezekben a mintákban a 24.e-f ábrákon megfigyelhető kocka és oktaéderszerű részecskék a dominánsak. Ezek mérete 10-20, valamint 40-50 nm közé esik. A 400 és 600 °C-on hőkezelt minták méretváltozása meglehetősen hasonló. Míg 400 °C-on a kezdeti rúdszerű morfológia a 2 órás adalékolás hatására izomorf részecskékké omlik össze, ez az eredmény a nem adalékolt minták esetében minimum 600 °C-on érhető el. Az 900 °C-on kalcinált minták mérete monoton nő az adalékolási idő növelésével. A kezdeti ~95 nm-es átlagos részecskehossz a 24 órás adalékolás után eléri a 200 nm-t. Némely definíció szerint ez már a nano mérettartományon kívülre esik.

5.2.1.2.2 A kerekdedség változása (SEM)

A nitrogénadalékolás, valamint a hőkezelés morfológiára gyakorolt további hatásának kvantitatív vizsgálatát a részecskék SEM felvételekből meghatározott kerekdedség elemzésével egészítettük ki. A 30. ábrán a kiindulási, a 30.b-d ábrákon pedig a 400, 600 és 900 °C-on hőkezelt TiONT minták pásztázó elektronmikroszkópos képe látható.



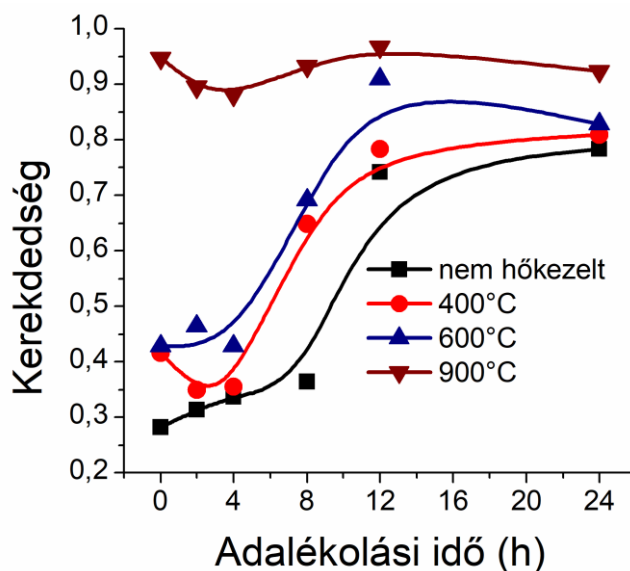
30. ábra A kiindulási és a 400, 600, valamint a 900 °C-on hőkezelt TiONT SEM felvételei. A skála minden esetben 500 nm.

A részecskék alakját jellemző C kerekdedség (*circularity*) dimenzió nélküli szám, mely az alábbi képlettel számítható:^{189,190}

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2} \quad (4)$$

ahol A a részecske vetületének területe, P pedig a vetületi körvonalának, azaz a kerületének a hossza. Egy tökéletes kör kerekdedsége 1. Minél kisebb ez az érték, annál inkább tér el a vizsgált objektum vetületének alakja a kör alakjától.

A nitrogénadalékolás, valamint a hőkezelés kerekdedségre gyakorolt hatását a 31. ábra foglalja össze. Jól látható, hogy mind az adalékolás, mind a hőkezelés megváltoztatja a részecskék vetületi alakját. A kiindulási nanocsövek 1D nanoszerkezetek, tehát csak a tér egy irányában lépik át a 100 nm-es mérettartományt. Az ilyen anyagokat szokás a hossz-átmérő-vagy oldalaránnyal (*aspect ratio*) jellemezni. Ez a TiONT esetében ~8 körüli érték, míg tökéletes körnél 1, aminek következtében a kiindulási nanocső kerekdedsége alacsony érték (0,28). Az adalékolás első 8 órájában ez 0,35-ig emelkedik. A kevésbé intenzív változás oka a 24.d ábrán is megfigyelhető vegyes morfológia, melyben a tubuláris alak a meghatározó. Az adalékolási idővel a C érték jelentősen megnő (~0,75), majd látható, hogy 12 óra után a további változás minimális. A 400 és 600 °C-on hőkezelt minták kerekdedségének lefutása igen hasonló. A megugró C változás a magasabb hőmérsékleten kalcinált minták esetében már valamivel rövidebb adalékolási időnél elkezdődik. A 900 °C-on hőkezelt minták vetületi alakja az adalékolási időtől függetlenül a tökéletes körhöz nagyon közeli ~0,95 értéket vesz fel.



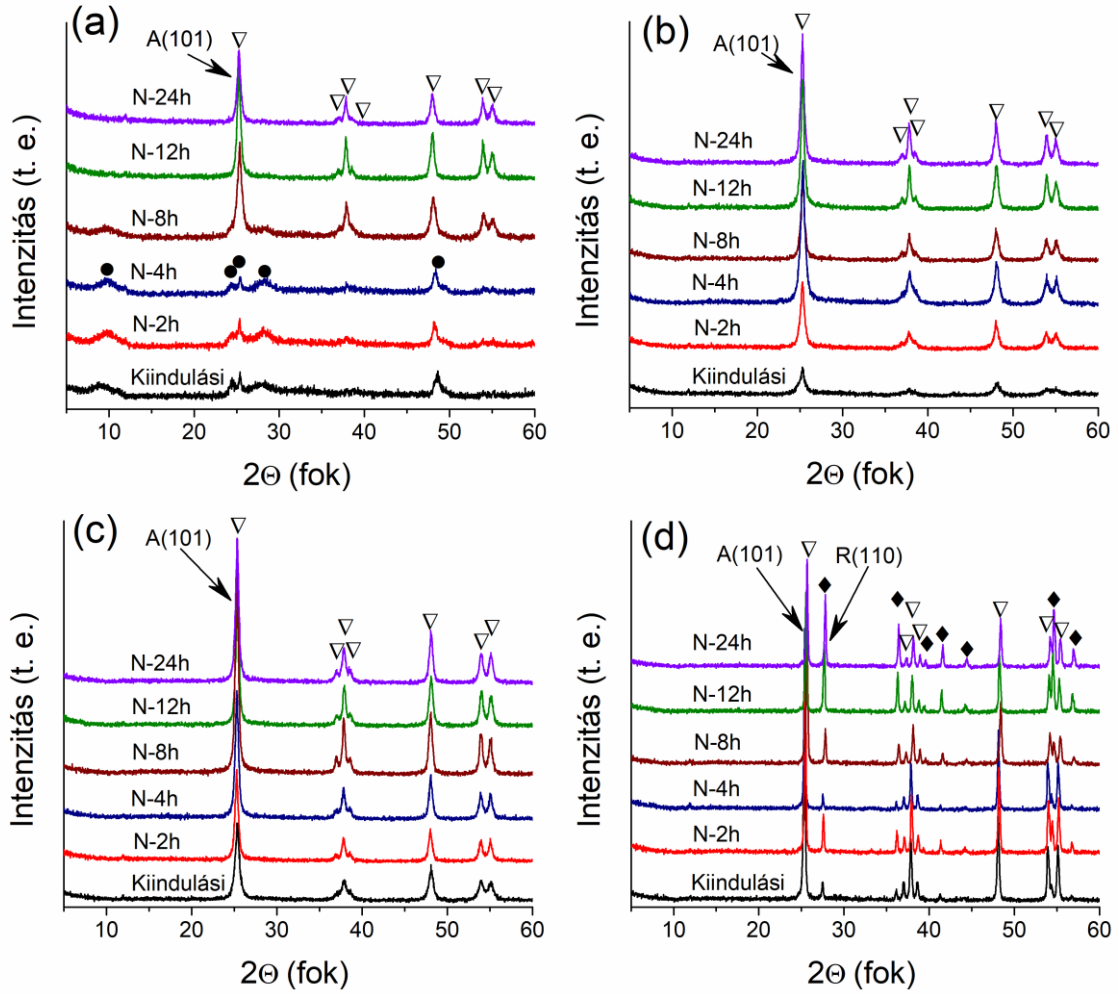
31. ábra A nem hőkezelt és a 400, 600, valamint a 900 °C-on 1 órán át kalcinált minták kerekdedségének változása az adalékolási idő függvényében. A görbék nem illesztések eredményei.

A mikroszkópiai vizsgálatokból tehát megállapítható, hogy mind a hosszabb adalékolási idő, mind a magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés elősegíti a csöves

morfológia átalakulását kisebb, szabályosabb nanorészecskékké. Ennek oka, hogy az adalékoló gáz és a megfelelően magas hőmérséklet közvetlenül hatással van a réteges trititanát szerkezetére és elősegítik a nanocsövek összeomlását. Ez a két paraméter együttesen még inkább befolyásolja ezt az átalakulást, mely magyarázatot ad az egyes kerekdedség görbék lefutásán megfigyelhető elcsúszásra, ahol magasabb hőmérsékleteken rövidebb adalékolási időnél kezdődik a *C* érték növekedése. A 900 °C-on kalcinált minták esetében már nem tapasztalható ez a trend, a kerekdedség minden minta esetében nagy. Ebből arra következtethetünk, hogy az alakváltozáshoz ezen a hőmérsékleten a nitrogén-adalékolásnak már nincs jelentős hozzájárulása.

5.2.1.2.3 Fázisátalakulások (XRD)

A trititanát-anatáz-rutil fázisátalakulások részletes vizsgálatát XRD mérések alapján végeztük el. A 32. ábrán a nitrogénadalékolás hatása látható a nem hőkezelt titanát nanocsövek, valamint a 400, 600 és 900 °C-on kalcinált minták esetében. A 32.a ábrán látható kiindulási TiONT reflexiói jól egyeznek az irodalmi adatokkal.^{130,191,192} A 8 órás nitrogénadalékolás után a trititanát mellett anatáz reflexiók is megjelennek, melyek közt jelentős átfedés van. A 400 és 600 °C-on hőkezelt minták esetében már adalékolás nélkül is megjelennek az anatáz reflexiók, ahogy az a 32.b-c ábrákon is látható. Az adalékolási idő növelésével az (101) anatáz reflexió ($2\Theta = 25,7^\circ$) egyre élesedik, mely növekvő kristályossági fokra utal. Ez a változás a hőkezelési hőmérséklet növelésével szintén tapasztalható. A rutil TiO₂ reflexiói 900 °C-os kalcinálás után jelennek meg (32.d ábra). A növekvő adalékolási idővel a rutil (110) reflexió ($2\Theta = 27,8^\circ$) intenzitása fokozatosan nő, ami arra utal, hogy a szerkezetbe beépült növekvő nitrogénmennyiség elősegíti az ARF-et.

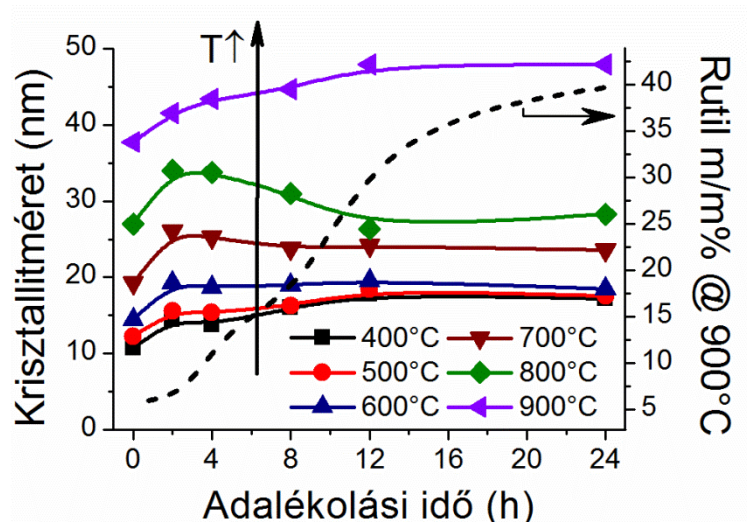


32. ábra A termikus módszerrel adalékolt minták röntgendiffraktogramjai a hőkezelések előtt (a), valamint a 400 (b), 600 (c) és 900 °C-on (d) hőkezelt minták esetében. A trititanát szerkezethez tartozó reflexiókat “•”, az anatázhoz “∇”, a rutilhoz pedig “♦” szimbólumok jelölik. A mennyiségi fáziselemzéshez használt reflexiókat és Miller-indexeiket külön feltüntettük.

A nitrogénadalékolás és a hőkezelések okozta kristályossági fok változása kvantitatívan is megvizsgáltuk. Ehhez a *Scherrer-egyenlet*¹⁹³ segítségével meghatároztuk az anatáz krisztallitméretét az (101) Miller-indexű reflexióból:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\Theta} \quad (5)$$

ahol K a Scherrer állandó ($K = 0,9$), λ a röntgensugárzás hullámhossza, β a reflexió félértékszélessége, Θ pedig az adott reflexió diffrakciós szöge. A krisztallitméret-változás nitrogénadalékolási időfüggését a 33. ábrán foglaltuk össze.



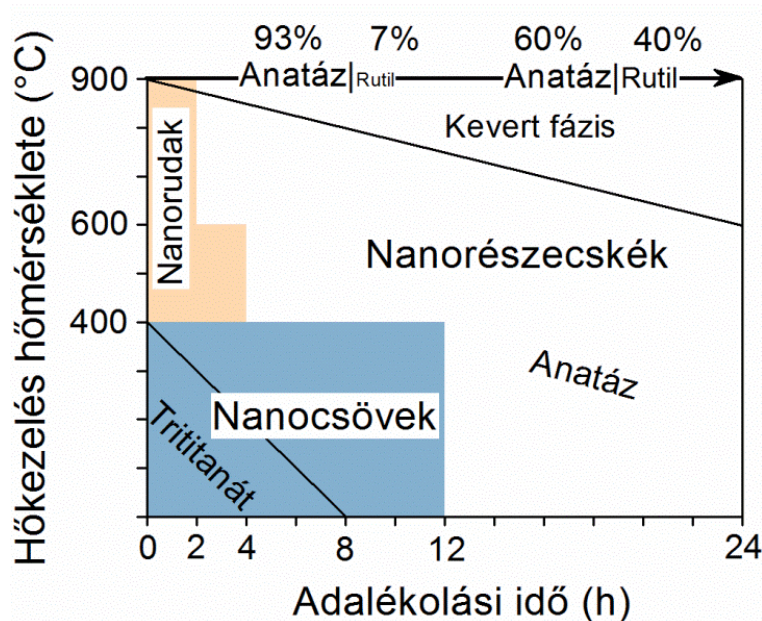
33. ábra Az anatáz kristallitméret változása a nitrogénadalékolással különböző hőmérsékleteken kalcinált minták esetében (bal tengely), valamint a rutil tömegfrakció változása a 900 °C-on hőkezelt mintákban (jobb tengely). A görbék nem illesztés eredményei.

Az ARF-ről kvantitatív információt kaphatunk, ha a 900 °C-on kalcinált kiindulási és adalékolt mintákhoz tartozó diffraktogramok anatáz (101) és rutil (110) reflexiók integrált intenzitásából (A_A és A_R) kiszámítjuk a rutil tömegfrakciók (W_R) értékét az alábbi egyenlettel:¹⁶⁹

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 \cdot A_A + A_R} \quad (6)$$

ahol a nevezőben található 0,884 érték a vizsgált reflexiók integrált intenzitásai közötti arányossági tényező 1:1 anatáz:rutil tömegarány esetén.

Vizsgálati eredményeinket a 34. ábrán látható fázisdiagramban foglaltuk össze. Ennek segítségével követhető az egyes kristályfázisok, valamint a morfológia átalakulása a nitrogénadalékolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének változtatásával. A fázisdiagram lehetővé teszi, hogy a további kísérleteinket tudatosan tervezve megbecsülhessük a nitrogénnel adalékolt titán-oxidok várható morfológiáját, valamint a TiO_2 fázisuk összetételét.



34. ábra A nitrogénnel adalékolt titán-oxidok morfológiájának és kristályszerkezetének változása az adalékolási idővel, valamint a hőkezelési hőmérsékletével.

A fázisdiagramról megállapítható, hogy a nitrogén-adalékolt titanát nanocsövek csak viszonylag kis nitrogéntartalom és alacsony hőmérséklet mellett maradnak stabilak. Az adalékolási idő emelkedésével a trititanát fázis fokozatosan átalakul; a 12. óra után tisztán anatáz titán-dioxidot kapunk. Ezzel párhuzamosan a csöves morfológia izomorf nanorészecskékké alakul át. Ha a kiindulási TiONT-t hőkezelésnek vetjük alá, az mind az anyag morfológiájára, mind annak kristályszerkezetére hatással van. Alacsonyabb, 400 °C-ot meg nem haladó hőmérsékletű hőkezelés esetén tubuláris morfológiájú anatáz nanoszerkezet alakul ki. Magasabb hőmérsékleteken először nanorudak jelennek meg, majd 900 °C-on szabályos formájú, anatázt és rutilt vegyesen tartalmazó TiO₂-t kapunk. A 900 °C-on kalcinált mintákról minden esetben elmondható, hogy valamilyen arányban mindkét titán-dioxidot tartalmazzák. Ugyanitt a nitrogénadalékolás idejének növekedése a rutil fázis kialakulását teszi kedvezményezetté az anatázzal szemben. Általános vonásként megfigyelhető, hogy minél nagyobb mennyiségű a szerkezetbe beépült nitrogén, illetve minél magasabb a kalcinálás hőmérséklete, annál könnyebben alakul át a trititanát előbb anatázzá, majd fokozatosan rutil szerkezetté.

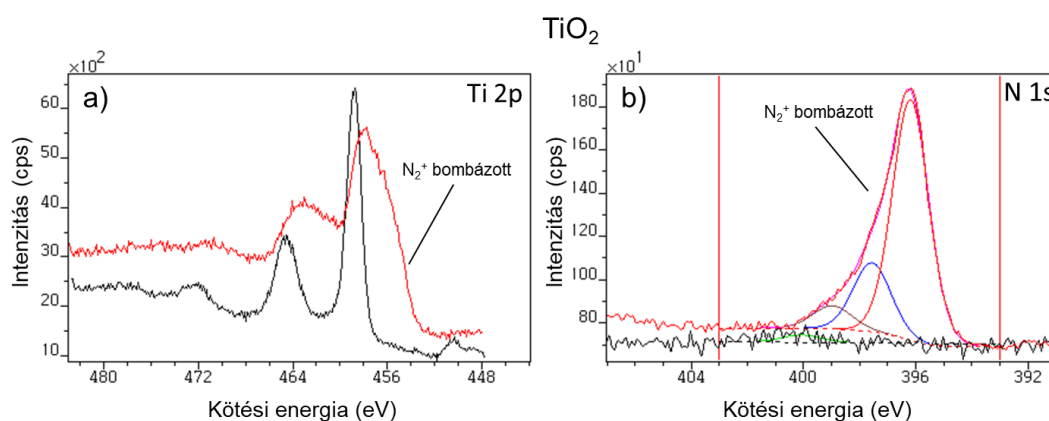
5.2.2 Ionimplantációs módszerek

Az előző fejezetben bemutatott adalékolási eljárással tehát lehetséges nitrogént juttatni a TiONT-be, de a 200 °C-os hőmérséklet, illetve a növekvő adalékolási idő hatással vannak a N beépülésének minőségére és mennyiségére, valamint a nanocsövek szerkezetére

és morfológiájára. Célszerű volt tehát a nitrogén beépülése szempontjából letisztultabb módszert keresnünk. Bertóti Imre TiO₂ egykristály (és emellett többféle fém-oxid) nitrogénadalékolására N₂⁺ ionbombázást használt.¹¹⁸ Az ő kísérleteivel analógiát keresve a TiONT-t is alávetettük a fenti eljárásnak az *MTA TTK Plazmakémiai Kutatócsoportjában*. Az ionbombázás mellett még N₂ és NH₃ plazmás kezelést is kipróbáltunk, hogy növelhessük a felületi nitrogénkoncentrációt, illetve azt különböző kémiai környezetben építhessük be a szerkezetbe.

5.2.2.1 Röntgen-fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatok (XPS)

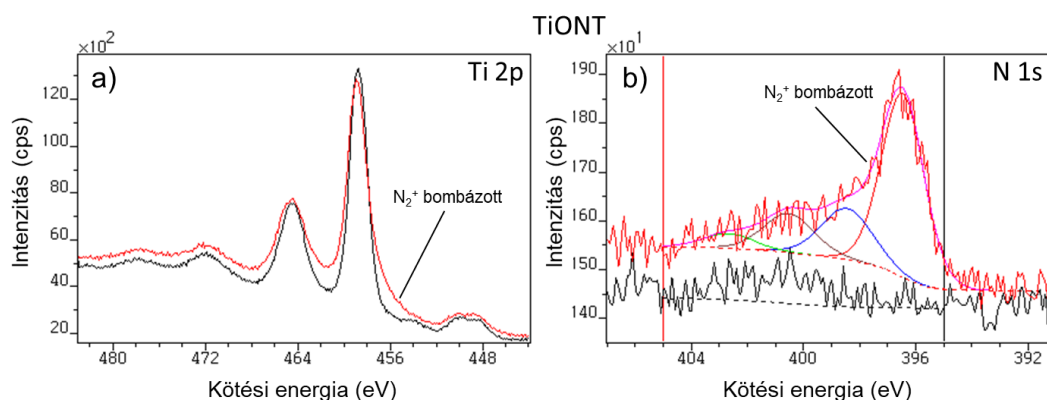
A rutil (110) TiO₂ egykristály esetében a nitrogén-ion bombázás hatására jelentős változás figyelhető meg a minta Ti 2p (35.a ábra) XP spektrumában. A kezdeti Ti⁴⁺ mellett Ti³⁺ és Ti²⁺ oxidációs állapotok is jellemzik az anyagot. Ez annak tulajdonítható, hogy a szerkezetbe épült nitrogén N-Ti-N, azaz a titán-nitridre (TiN) jellemző kémiai környezetben van jelen a felületen.^{194,195} Azonban megjegyzendő, hogy a Ti²⁺ állapot az UHV kamrából oxigén atmoszférára kerülve már nem stabil. A nitrid konfigurációt megerősíti a N 1s spektrum is (35.b ábra), ahol a 396 eV kötési energiánál található nitrogén Ti-N kötésekhez rendelhető. Emellett 397,8 és 399 eV-nál O-Ti-N, illetve az előző fejezetben felsoroltak alapján még nem tisztázott kémiai környezettel rendelkező intersticiális nitrogén található. A fenti eredmények Bertóti kísérleteiből származnak, a nitrogén beépülésének módja pedig leginkább szubsztitúciós mechanizmusra utal. A felületi nitrogéntartalom 16,1 at.%.



35. ábra N₂⁺ bombázással módosított TiO₂ egykristály Ti 2p (a) és N 1s (b) fotoemissziós spektrumai.

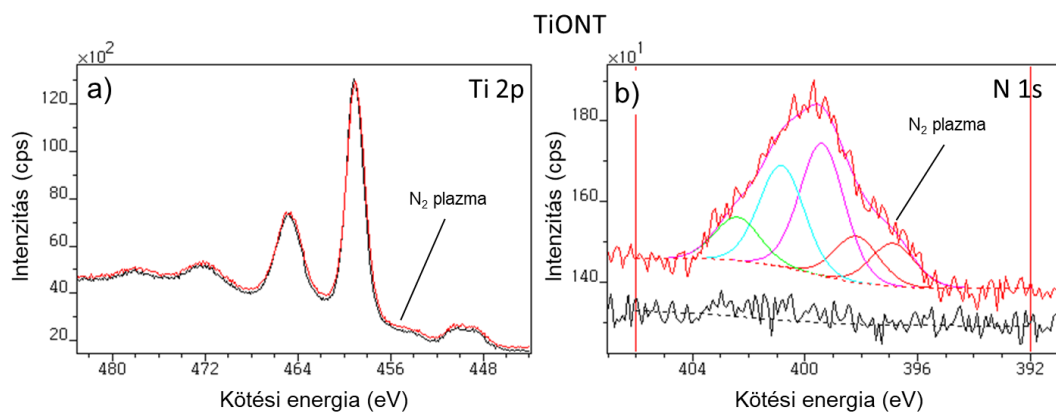
A TiO₂ egykristály esetén bemutatott nitrogén-ionimplantációs technikát TiONT vékonyrétegen is kipróbáltuk. A 36.a ábrán látható Ti 2p fotoemissziós spektrumában bekövetkezett csúcsalak változás redukált Ti³⁺ oxidációs állapot jelenlétére utal, mely

szintén a nitridálódás jele.¹¹⁸ A redukció mértéke az egykristály mintához képest kisebb. A Ti-N kötésekre jellemző 396 eV kötési energiánál található csúcs ebben az esetben is megtalálható a N 1s spektrumban (36.b ábra). Emellett a 398,5 eV-nál található csúcs is utalhat szubsztitúciós nitrogén jelenlétére. A 400,3 és 402,8 eV körüli csúcsok pedig a már fent említett, egyértelműen nem definiálható nitrogén kémiai környezetéhez tartoznak. A felületi nitrogéntartalom nagyságrendileg kisebb az előző kísérletben tapasztaltéhoz képest, alig 1,1 at.%.



36. ábra N_2^+ bombázással módosított TiONT Ti 2p (a) és N 1s (b) fotoemissziós spektrumai.

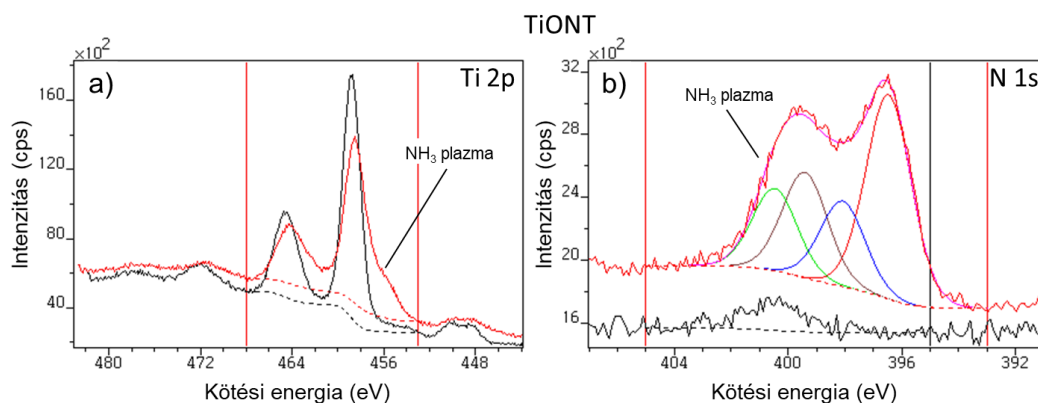
Az ionbombázásos nitrogénadalékolás a kezelés idejének változtatásával sem eredményezett nagyobb felületi nitrogénmennyiséget. Kísérleteinket folytatva N_2 plazma kezeléssel módosítottuk a TiONT mintánkat, mely módszer a TiO_2 esetében már ismert az irodalomban.^{119,196,197} Szembetűnő, hogy az előző két kísérlettel ellentétben a pozitív töltésű nitrogénplazma kezelés nem eredményezett redukált titán oxidációs állapotot, ahogy az a 37.a ábrán is látható. A N 1s spektrumon öt különböző kötési energiához, azaz kémiai környezethez rendelhető nitrogénpozíció figyelhető meg. Ezek közül csak a 396,8 eV-nál található csúcs azonosítható egyértelműen (O-Ti-N), melynek intenzitása mind közül a legkisebb. A felületi nitrogéntartalom jelentősen növekedett az előző kísérlethez képest, 7 at.%.



37. ábra N_2 plazmával módosított TiONT Ti 2p (a) és N 1s (b) fotoemissziós spektrumai.

Az N_2^+ bombázásos és N_2 plazma kezeléssel ionimplantációk az adalékoló forrás szempontjából letisztult módszernek számítanak, mert vákuumban, tiszta és kémiaileg jól definiált gázforrásokkal dolgoztunk. Tekintettel arra, hogy a karbamid alapú termikus adalékolás esetében a nitrogénforrás ammóniagáz volt, célszerűnek találtuk a TiONT mintánkat NH_3 plazmakezelésnek is alávetni.

Az NH_3 plazma, a nitrogénplazmával ellentétben jelentősen befolyásolja a titán oxidációs állapotát. A 38.a ábrán látható Ti 2p fotoemissziós spektrum csúcsalakja Ti^{3+} (esetleg Ti^{2+}) oxidációs állapot jelenlétére utal. Az N 1s spektrum (38.b ábra) esetében nagy intenzitású csúcs található 396,3 eV kötési energiánál. Tehát az NH_3 plazma jelentősen elősegíti az oxigén szubsztitúcióját így a felület nitridációját. A nagyobb kötési energiáknál megjelenő csúcsok ebben az esetben is az XPS technikával rosszul definiálható nitrogén szpécieszekhez rendelhetők. A felületi nitrogéntartalom ebben az esetben már a nitrogénionnal bombázott TiO_2 egykristályéhoz hasonlóan nagy, 18,6 at.%.



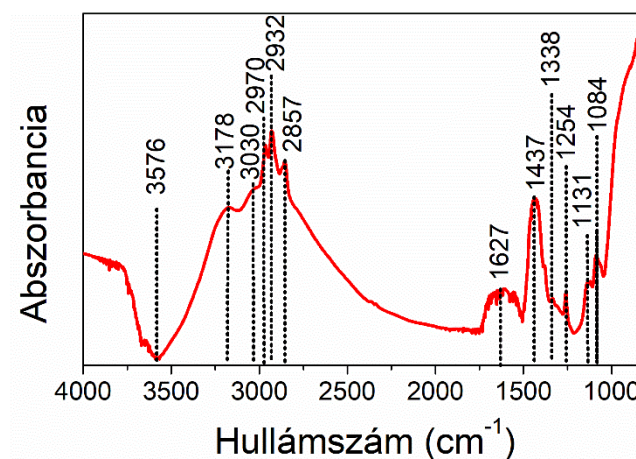
38. ábra NH_3 plazmával módosított TiONT Ti 2p (a) és N 1s (b) fotoemissziós spektrumai.

Az XPS mérésekből a TiO₂ egykristály, illetve a három különböző módszerrel kezelt TiONT esetében is meghatároztuk a felületi elemösszetételt. A 2. táblázatban szembetűnő, hogy a Ti, O és a N mellett jelentős mennyiségű C is található a minták felületén. Ez jellemzően adszorbeált szén-dioxidból származik. Az NH₃ plazmával kezelt minta esetében lényegesen kisebb mennyiségű szén található a mintában, mely azzal magyarázható, hogy a pozitív töltésű ammónia plazma és a felületi széntartalmú funkciós csoportok között kémiai reakció játszódik le, melynek termékei gázként távoznak a rendszerből.

	Ti (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	C (at.%)
N₂ ionbombázás (TiO₂)	27,0	43,6	16,1	13,3
N₂ ionbombázás	25,4	55,5	1,1	17,9
N₂ plazma	23,4	59,4	7,0	10,1
NH₃ plazma	25,2	50,4	18,6	5,9

2. táblázat Felületi elemösszetétel az egyes módszerek ionimplantációs kísérletek esetén.

Az NH₃ plazmával kezelt TiONT-t DRIFT spektroszkópiával is megvizsgáltuk, a minta spektruma a 39. ábrán látható. Az abszorpciós sávok jelentős eltérést mutatnak a 200 °C-on karbamid hőbontásából származó NH₃-mal 24 órán át adalékolt TiONT mintához képest (27. ábra).



39. ábra Az NH₃ plazmával kezelt TiONT DRIFT spektruma.

A 3576 cm⁻¹-nél található széles sáv a víz vegyértékrezgéséhez rendelhető. A 3178, 2970 és 1437 cm⁻¹-hez tartozó csúcsok vélhetően az NH₄⁺ rezgéseikhez tartoznak, és ezek a

funkciós csoportok jelennek meg az N 1s spektrumokban $\sim 400,8$ eV kötési energiánál (38.b ábra). A 2928 és 2857 cm^{-1} -nél megjelenő sávok szén-hidrogén kötések jelenlétére utalnak. Előbbi az aszimmetrikus CH_3 , utóbbi a szimmetrikus CH_2 vegyértékrezgéséhez tartozik.¹⁹⁸ Az 1627 cm^{-1} -nél található széles sáv az O-H hajlítórezgése. Az ujjlenyomat tartományban megjelenő gyenge sávok azonosítása még nem tisztázott. Egyaránt tartozhatnak primer aminok N-H és C-N vegyértékrezgéseivel, vagy C-H deformációs rezgésekhez.

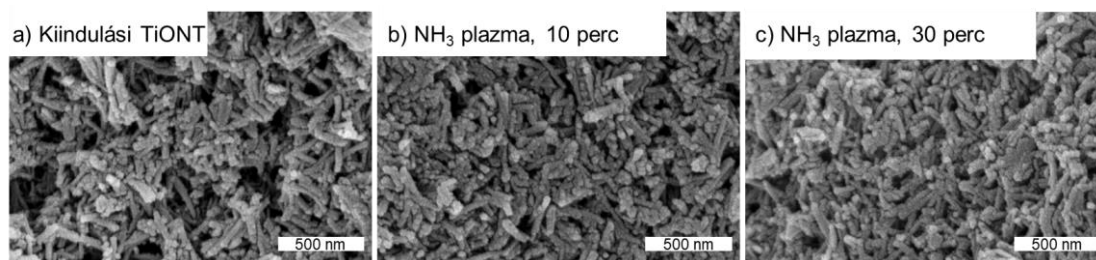
Az ammóniaplasma kezelésről tehát elmondható, hogy alkalmas a TiONT felületének nitridálására, és a TiO_2 egykristály modellrendszerhez hasonlóan jelentős mennyiségű nitrogén beépítése lehetséges a szerkezetbe. Ezen kívül megállapítható, hogy az NH_3 plazma reakcióba lép a TiONT felületén adszorbeálódott szénnel, melynek előzetes eltávolítása a jövőben vélhetően jelentősen javítani fogja a potenciálisan előállítható titán-oxinitrid felület minőségét.

Morfológia és szerkezet vizsgálata (SEM, XRD)

Az előző alfejezetben bemutattuk, hogyan módosul az ionbombázás vagy plazmakezelések hatására a TiONT felülete a különböző kémiai környezetben előforduló nitrogén, illetve felületi funkciós csoportok szempontjából. A karbamidalapú termikus adalékolás esetén már bizonyítottuk, hogy az adalékolási idő változtatása hatással van a nanocsövek szerkezeti és morfológiai stabilitására. Felmerül a kérdés, vajon a plazma alapú módszerek esetében megváltoznak-e a fenti tulajdonságok? A továbbiakban az NH_3 plazmával módosított TiONT-t vizsgáltuk tovább, mert ebben az esetben sikerült a legnagyobb mennyiségben nitrogént juttatni a mintába. Tekintettel arra, hogy a plazmakezeléseket Al fólián hordozott TiONT vékonyrétegeken hajtottuk végre, a minta morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányoztuk.

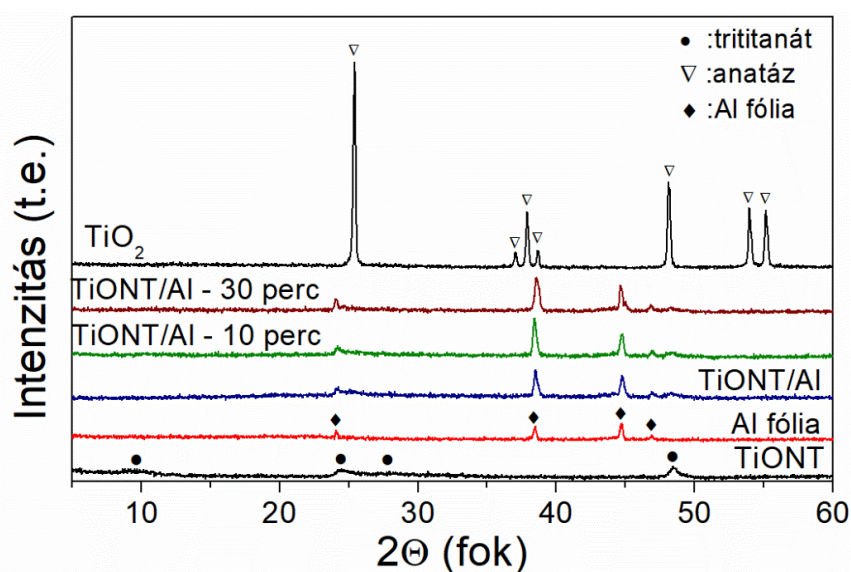
A 40.a ábrán látható a kiindulási TiONT, valamint egy 10 (40.b ábra) és 30 (40.c ábra) percen át NH_3 plazmával kezelt minta SEM felvétele. A korábbi eredményeket egy 20 percen át kezelt minta esetében mutattuk be. A felvételeken jól látható, hogy a kiindulási TiONT oszlopszerű morfológiával rendelkezik, mely erősen aggregálódott. A 40.b-c ábrán látható SEM felvételek alapján arra következtetünk, hogy a nanocsövek morfológiája nem változott meg még 30 percen át tartó plazmakezelés hatására sem. Az előző fejezetben bemutatott karbamid alapú adalékolás esetében SEM felvételek segítségével a nanocsövek alakváltozását azok kerekdedségének kvantifikálásával jellemeztük. Tekintettel arra, hogy

jelen esetben a TiONT minden esetben a kiindulási mintával összemérhető oldalaránnyal rendelkezik, ezt most nem tartottuk szükségesnek.



40. ábra A kiindulási (a) és a 10 (b), valamint 30 (c) percen át NH_3 plazmával kezelt TiONT SEM felvételei.

A csöves morfológia megléte nem zárja ki, hogy a TiONT szerkezete fázisátalakuláson megy keresztül, hiszen ahogy korábban említettük, anatóz TiO_2 ¹⁴⁸ vagy a monoklin B- TiO_2 ¹⁹ szerkezettel rendelkező nanocsövek is előállíthatók trititanát szerkezetből hőkezelés útján. A 41. ábrán látható a kiindulási TiONT XRD mintázata. A kis intenzitású reflexiók $2\theta = 9,66^\circ$, $24,49^\circ$, $28,08^\circ$ és $48,5^\circ$ értéknél találhatók. Az Al fólián hordozott TiONT esetében ezek a reflexiók még kisebb intenzitásúak, mivel jelentősen kevesebb a mintamennyiség illetve rendezettebb a részecskék orientációja is. A 10 és 30 percen át NH_3 plazmával kezelt minták diffraktogramjai TiONT vékonyrétegekével megegyező. Sem anatóz TiO_2 , sem B- TiO_2 jelenlétére utaló reflexiók nem azonosíthatók. A kezdeti trititanát-anatóz fázisátalakulás esetében először a $2\theta = 54^\circ$ és 55° -nál jelenik meg reflexió, a trititanát-B- TiO_2 esetében pedig jellemzően $2\theta = 14^\circ$ és 15° -nál.



41. ábra Az Al fólián hordozott TiONT röntgendiffraktogramjai 10 és 30 perces NH_3 plazmás kezelés előtt és után. Referenciaként az Al fólia, illetve az anatóz TiO_2 XRD mintázatát is feltüntettük.

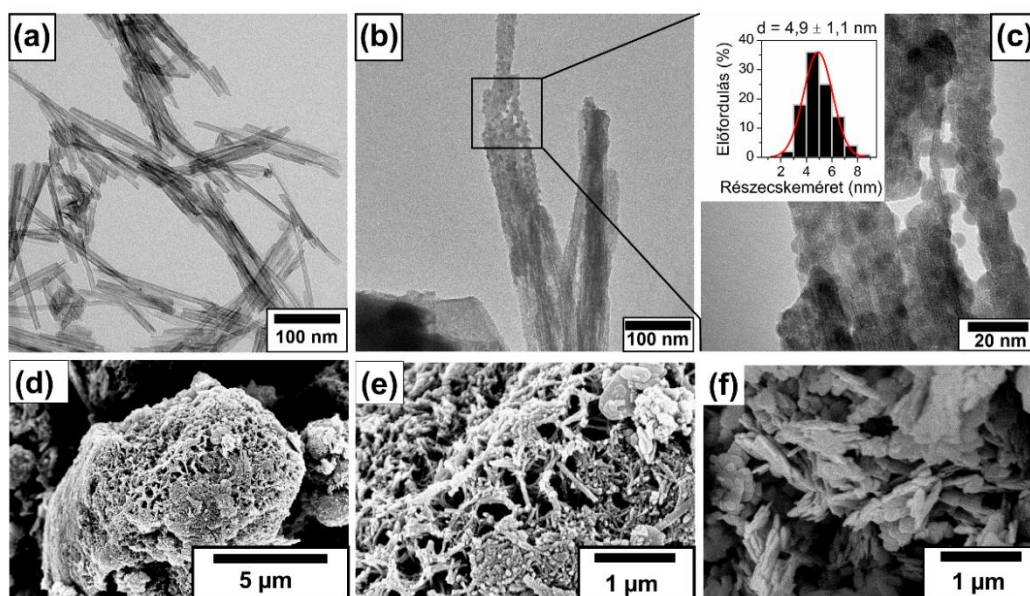
Az NH_3 plazma tehát a kezelés időtartamától függően nincs hatással sem a TiONT morfológiájára, sem annak szerkezetére, stabilitására.

5.3 Titanát nanocső alapú heterostruktúrák

5.3.1 Titanát nanocső hordozós bizmut-oxiklorid heterostruktúra

5.3.1.1 Részecskeméret és morfológia

A BTiONT10 TEM felvételein jól látható, hogy a nanocsövek felületére nanorészecskék váltak le, melyek jellemző mérete 5 nm körüli (42.b-c ábrák), azaz a TiONT külső átmérőjének a fele. Az így kialakult rendszer tehát n-típusú TiONT és p-típusú BiOCl félvezető határfelületekben gazdag. A dekorált nanocsövek néhány μm átmérőjű aggregátumokat képeznek, melyek SEM felvételei a 42.d-e ábrákon láthatók. Ez a morfológia gyakori a BiOX/TiO_x kompozitok esetében.^{138-147,199-226} TiONT hozzáadása nélkül a BiOCl μm -es mérettartományba eső csapadékot képez a reakció során (42.f ábra).

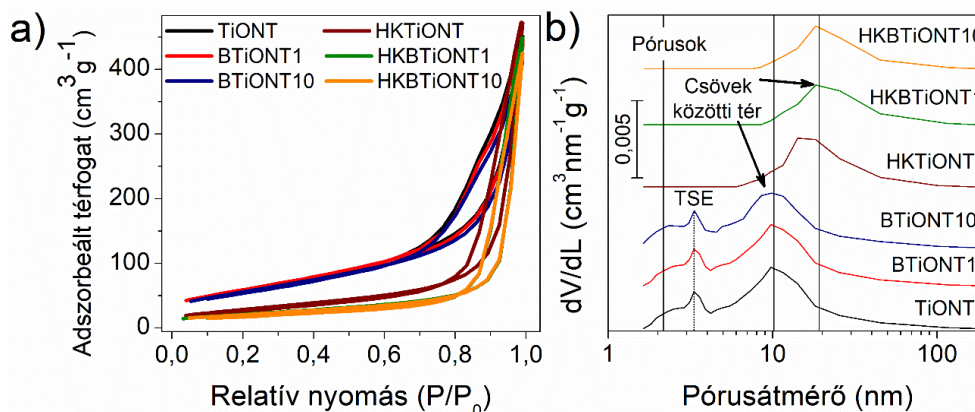


42. ábra A kiindulási TiONT (a) valamint a BTiONT10 TEM felvétele egy kisebb (b) és nagyobb (c) nagyításon. A (c) panel beszűrt ábráján a BiOCl nanorészecskék méreteloszlása látható. A BTiONT10 kompozit 3D morfológiáját a (d) és (e), a tömbi BiOCl csapadékét pedig az (f) panel SEM felvételei szemléltetik.

Fajlagos felület és pórusméret eloszlás

A kiindulási és a BiOCl tartalmú TiONT mintáink fajlagos felületét és pórusméret eloszlását nitrogén adszorpciós-deszorpciós vizsgálatokkal tanulmányoztuk. Az egyes minták teljes izotermái a 43.a ábrán láthatók 400 °C-os hőkezelés előtt, illetve azután. Az

izotermák minden esetben IUPAC osztályozás szerint IV-es típusúak, H3 hiszterézishurokkal.²²⁷



43. ábra A kiindulási TiONT, valamint a BTiONT1 és BTiONT10 nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái (a), valamint azoknak a deszorpciós ágból számított pórusátmérő méreteloszlásai (b). A mintáinkat 400 °C-os hőkezelés után is megvizsgáltuk.

A TiONT, valamint az BTiONT1 és BTiONT10 esetében nincs jelentős különbség a fajlagos felület nagyságában, bár megállapítható, hogy a borítottság növelésével kezdeti 224 m²/g-ról 205 m²/g-ra csökken. Vizsgálataink eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A szakirodalomban fellelhető TiO₂/BiOCl rendszerek fajlagos felülete akár egy nagyságrenddel is kisebb lehet (39²²⁶ vagy 45¹⁴⁴ m²/g), de 100 m²/g,^{142,143} vagy annál nagyobb²⁰³ (230 m²/g) felületű heterostruktúrákról is léteznek publikációk. A Degussa 25 és a tömbi BiOCl a TiONT vagy BiOCl/TiONT kompozitokéhoz képest kis fajlagos felülettel (48 és 16 m²/g) rendelkeznek.

A nem hőkezelt minták pórusméret eloszlás görbéin (43.b ábra) két széles csúcs jelenik meg 2,5 és 10 nm-nél, valamint egy éles csúcs 3,5 nm-nél. Az első széles csúcs a nanocsövek belső pórusaiból, a második pedig a nanocsövek közötti térfogatból származtatható.¹² A 3,5 nm-nél található csúcs az ún. „*Tensile Strength Effect*” (TSE), mely általános jelenség Kelvin egyenlettel vagy BJH módszerrel a deszorpciós ágból számított pórusméret eloszlás görbék esetében. A deszorpció során a pórusokból kiürülő kondenzátum összeomlik, ami nitrogén adszorptívum esetében 0,45 relatív nyomás értéknél következik be. Ettől a ponttól kezdve a deszorpciós ág az adszorpciós ágon fut tovább.

Minta	Fajlagos felület (m ² g ⁻¹)	Pórustérfogat (cm ³ g ⁻¹)
TiONT	224	0,70
BTiONT1	215	0,75
BTiONT10	205	0,75
HKTiONT	106	0,64
HKBTiONT1	77	0,68
HKBTiONT10	75	0,68
Degussa P25*	48	-
BiOCl*	16	-

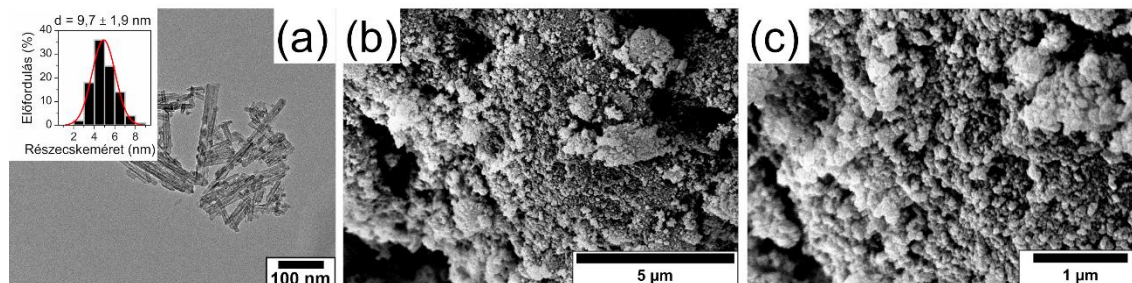
3. táblázat Az egyes minták fajlagos térfogata és pórustérfogata (* a P25 és a tömbi BiOCl minták fajlagos felületét 5 pontos BET módszerrel határoztuk meg).

A kis fajlagos felületű BiOCl tehát csökkenti a TiONT felületét, ami 400 °C-on történő hőkezelés hatására még jelentősebb. Ezen a hőmérsékleten a TiONT réteges szerkezete megszűnik, melyet vagy a csöves morfológia összeomlása kísér, vagy egyfalú TiO₂ nanocsövet, esetleg nanorudat eredményez. A kiindulási TiONT fajlagos felülete 106, a BTiONT1-é 77, a BTiONT10-é pedig 75 m²/g-ra csökkent a hőkezelés hatására. A minták pórustérfogata a titanát nanocsövekre jellemző 0,7 cm³/g körüli érték, ami abból származtatható, hogy a pórusokat leginkább a csövek közötti térfogat alkotja.¹² Állításunk megerősíti, hogy a 42.b ábra pórusméret eloszlásai szerint a hőkezelt minták esetében a 2,5 nm körül található csúcs már nem jelenik meg, valamint 15-19 nm között egy széles csúcsok továbbra is a csövek között kialakuló póruscsatornákhöz rendelhetők.

5.3.1.2 Szerkezetvizsgálat

A kiindulási és a BiOCl-lel dekorált mintáinkat hőkezeléseknek vetettük alá különböző hőmérsékleteken. A TiONT felületére leválasztott (azaz TiONT hordozott) nanorészecskék jellemzően befolyásolják a trititanát-anatáz, illetve az anatáz-rutil fázisátalakulást, a korábbi fejezetben bemutatott bizmut és antimon ioncserével módosított titanát nanocsövek esetéhez hasonlóan. Hőstabilitás vizsgálatainkat 200-900 °C között végeztük el, de a 400 °C-on hőkezelt mintáinkat részletekbe menően vizsgáljuk, mint potenciális fotokatalizátort. A 44.a ábrán látható a HKBTiONT10 minta TEM felvétele. A TiONT csöves morfológiája nem szűnt meg teljesen ezen a hőmérsékleten, de a felületén már kevesebb nanorészecske található, melyek mérete közel duplája a hőkezelések előtti BiOCl részecskékhez képest (~10 nm). A tubuláris morfológia mellett már nanorudak is előfordulnak a mintában. A minta SEM felvételein jól látható (44.b-c ábra), hogy a kompozit tömörebb, kevésbé pórusos, mint a 42.d-e ábrán bemutatott, hőkezelés előtti BTiONT10

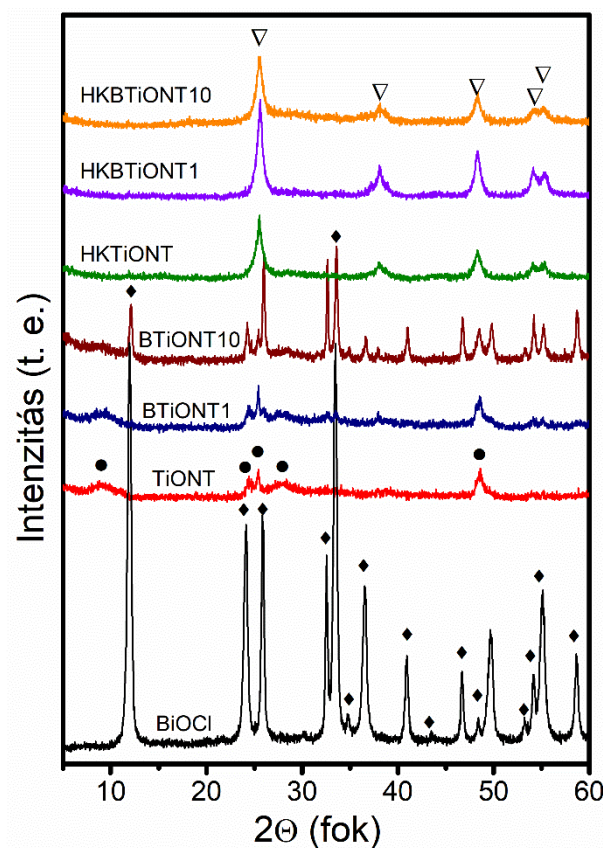
minta. Ezt a nitrogénadszorpciós mérések is alátámasztják, miszerint hőkezelés után a közel 64%-kal csökkent a HKBTiONT10 minta fajlagos felülete a BTiONT10 mintához képest.



44. ábra A HKBTiONT10 TEM felvétele (a). A beszűrt ábrán a BiOCl nanorészecskék méreteloszlása látható. A b-c ábrán kompozit SEM felvételei láthatók.

A BiOCl nanorészecskék immobilizálása, valamint a 400 °C-os hőkezelés a morfológia mellett a TiONT szerkezetére is hatással lehet. A 45. ábrán látható a TiONT XRD mintázata, ami a korábbi fejezetekben bemutatott diffraktogramokkal megegyező reflexiókat mutat. Az ábrán feltüntettük a tömbi BiOCl röntgendiffrakcióját is, melyet tetragonális BiOCl-ként (JCPDS 00-006-0249) azonosítottunk. Az BTiONT1 minta esetében csupán $2\theta = 32,57^\circ$ és $33,6^\circ$ -nál tudtunk kimutatni kis intenzitású reflexiókat, melyek a BiOCl-hoz rendelhetők. A BTiONT10 esetében már a tetragonális BiOCl összes reflexióját azonosítani tudtuk a trititanát fázis mellett. A BTiONT1 és BTiONT10 esetében is megfigyelhető egy kezdeti trititanát-anatáz fázisátalakulás ($2\theta = 25,85^\circ; 37,9^\circ; 54,1^\circ; 55^\circ$), ami a BiOCl csapadékképződési reakciója közben keletkező savas közeg destruktív hatásának tudható be.^{132,135} A 400 °C-os hőkezelés hatására a kiindulási és a BiOCl nanorészecskéket hordozott titanátok szerkezete is anatáz TiO₂-vé alakult át. Összevetve a 41. ábrán látható tömbi anatáz TiO₂ diffraktogramjával látható, hogy jelen esetben az átkristályosodás során nem különülnek el egymástól a $2\theta = 37,06^\circ; 38,01^\circ; 38,73^\circ$, valamint a $2\theta = 54,10^\circ$ és $55,21^\circ$ reflexiók, ami alacsony kristályossági fokra utal. A legélesebb reflexiók a HKBTiONT1 esetében tapasztalhatók, míg a HKTiONT és a HKBTiONT10 esetében egymáshoz nagyon hasonló reflexiók figyelhetők meg. Bár korábbi tapasztalataink szerint a bizmut elősegíti a trititanát-anatáz fázisátalakulást, eredményeinkből arra tudunk következtetni, hogy a BTiONT1 esetében nem, vagy csak kis mennyiségben alakultak ki nanorészecskék a TiONT felületén, a bizmut pedig a már korábban a bemutatott ioncseréhez hasonló módon épülhetett a szerkezetbe, a BTiONT10 esetében pedig a BiOCl nanorészecskék stabilizálják a TiONT szerkezetét, késleltetve a trititanát-anatáz

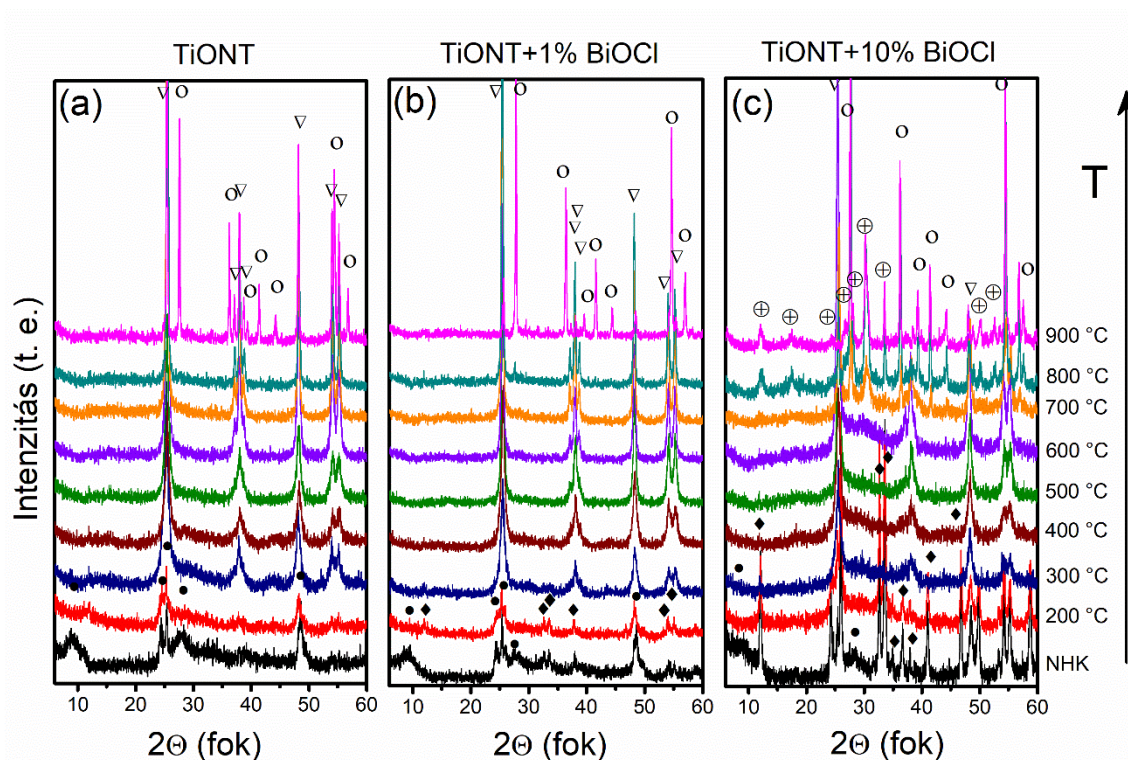
fázisátalakulást. Ilyen stabilizáló hatást korábban az arany nanorészecskéket hordozott TiONT esetében is megfigyeltek.²²⁸



45. ábra A BiOCl csapadék, valamint a kiindulási TiONT, a BTiONT1 és a BTiONT10 XRD mintázatai 400 °C hőkezelés előtt és után.

Az átkristályosodás folyamatának megértéséhez a 200-900 °C közötti hőmérsékleten hőkezelt mintákat is XRD vizsgálatoknak vetettük alá. A 200 °C-on a TiONT valamint az BTiONT1 és BTiONT10 minták szerkezete nem változott meg a kiindulási anyagokéhoz képest (46.a-c ábra). Emelve a hőmérsékletet, 300 °C-on megjelenik az anatóz TiO₂ kristályfázis, melynek reflexiói a BTiONT1 minta esetében a legélesebbek. A BTiONT10 esetében a BiOCl reflexiók már nem kivehetők, helyenként alapvonal emelkedés tapasztalható, ami a BiOCl olvadásához, amorf fázis megjelenéséhez köthető. A 400 és 600 °C-os hőkezelés hatására az anatóz TiO₂ kristályossági foka fokozatosan növekszik minden minta esetében, a BTiONT10 diffraktogramján pedig továbbra is alapvonal emelkedés figyelhető meg 2θ = 28-30° között. Tovább emelve a hőmérsékletet, 700 °C-on a BTiONT10 mintában az anatóz fázis mellett új reflexiók jelennek meg, melyeket a monoklin Bi₂Ti₄O₁₁-ként azonosítottunk.¹⁷⁰ Az ARF 800 °C-on tapasztalható először. A BTiONT1 minta esetében a 2θ = 27,65°-nál található kis intenzitású reflexió a rutil (110)

Miller-indexszel jelzett rácssíkjaihoz rendelhető. A BTiONT10 minta esetében a $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ - $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fázisátalakulást mutattuk ki. Ebben az esetben is tapasztalható ARF, a $2\theta = 36,18^\circ$; $39,40^\circ$; $44,20^\circ$ és $56,56^\circ$ reflexiók a rutil TiO_2 -höz köthetők. A rutil fázis mennyisége TiONT<BTiONT1<BTiONT10 irányban növekszik a 900°C -os hőkezelés hatására. A BTiONT10 esetében az anataz (110) már nem jelenik meg a mintában, a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pedig továbbra is kimutatható.



46. ábra: A kiindulási TiONT (a), valamint a BTiONT1 (b) és BTiONT10 (c) minták XRD mintázatai különböző hőmérsékletű hőkezelések előtt és után. A „●” szimbólum a trititanát, a „∇” az anataz TiO_2 , a „○” a rutil TiO_2 , a „◆” a BiOCl , a „⊕” pedig a $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (700°C) és $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (800 - 900°C) kristályfázisokhoz tartozó reflexiókat jelölik.

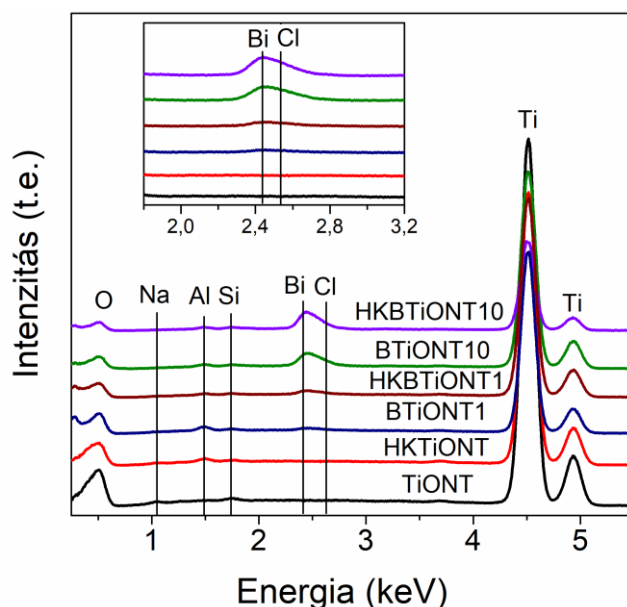
A hőkezelések hatására tehát a BTiONT1 és BTiONT10 esetében a tetragonális BiOCl 200°C -on még stabil. A BTiONT10 esetében, vélhetően a kedvező Bi/Ti arány miatt az BiOCl a TiO_2 hordozóval reakcióba lépve bizmut-titanáttá alakul át. A kisebb mennyiségű bizmut a Bi/TiONT-hoz hasonlóan elősegíti, míg a hordozott BiOCl nanorészecskék késleltetik az ARF-et.

5.3.1.3 Elemanalízis

A 400°C -on hőkezelt, BiOCl tartalmú minták esetében csak a HKBNT10-ről tudhatjuk biztosan, hogy bizmutot tartalmaz ezen a hőmérsékleten. A BTiONT1 mintában 300°C -on és felette már nem azonosítottunk bizmut tartalmú kristályos szpécieszeket.

Mintáinkat különböző elemanalitikai vizsgálatoknak vetettük alá, hogy a 400 °C-os hőkezelés utáni elemösszetételről is információt kapjunk.

A 47. ábrán a kiindulási TiONT, valamint az BTiONT1 és BTiONT10 EDS spektrumai láthatók a 400 °C-os hőkezelés előtt és után. Látható, hogy az összes minta tartalmaz titánt (4,508 és 4,932 keV) és oxigént (0,525 keV), valamint nincs visszamaradt nátrium (1,041 keV) a nanocsövek protonálása után. Az alumínium (1,487 keV) jel a mintatartóból, a szilícium (1,739 keV) pedig a detektorból származik. A 47.ábra beszűrt spektrumain a Bi (2,149 keV) és Cl (2,621 keV) vonalai láthatók.



47. ábra A kiindulási TiONT, valamint a BTiONT1 és BTiONT10 ED spektrumai 400 °C-os hőkezelés előtt és után. A beszűrt ábra a Bi és Cl csúcsokat emeli ki.

Az EDS analízis alapján egyértelmű, hogy a BTiONT1 és BTiONT10 minták 400 °C-os hőkezelés előtt és azután is tartalmaznak bizmutot és klórt, melyek az utóbbi mintában fordulnak elő nagyobb mennyiségben.

Az XRD vizsgálatokból kiderült, hogy a 400 °C-on hőkezelt minták esetében a bizmut nem kristályos formában van jelen a szerkezetben (45-46. ábrák). A BTiONT10 és a HKBTiONT10 mintákat röntgen-fotoelektron spektroszkópiával is megvizsgáltuk, hogy a Bi, O, Cl elemek kémiai környezetét, illetve azok változását is követni tudjuk. A 48. ábrán a Bi 4f (a), Ti 2p és Bi 4d (b), O 1s (c) valamint a Cl 2p (d) fotoemissziós spektrumok láthatók. A Bi 4f spektrumon két intenzív csúcs jelenik meg 159,4 és 164,6 eV kötési energiáknál, az irodalomban fellelhető BiOCl nanolemezekhez hasonlóan.²²⁹ Ezek a csúcspozíciók a három vegyértékű bizmut 4f_{7/2} és 4f_{5/2} dublettjeihez rendelhetők. Ezeknek a

csúcsoknak további felbontása lehetséges a ~2 eV-tal a kisebb kötési energiák irányába, 157,4 és 162,8 eV kötési energiáknál. Ilyen pozíciójú spin-pálya felhasadás figyelhető meg különböző összetételű bizmut-oxihalogenidek esetében is.^{135,230} Ezek a nem sztöchiometrikus $\text{Bi}^{(+3-x)}$ fotoemissziós csúcsai. Kialakulására magyarázat lehet az oxigén hibahelyek feldúsulása a Bi^{3+} körül, mint ahogy ezt kimutatták a ferroelektromos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ szerkezetét alkotó Bi_2O_2 rétegekben is.²³¹ A 48.a ábrán látható, hogy a minta spektruma hőkezelés után sem változik meg.

A 48.b ábrán a Ti 2p és Bi 4d egymással átfedő spektrumai láthatók. További dekonvolúció után ebben az esetben is azonosítható a nem sztöchiometrikus $\text{Bi}^{(+3-x)}$. A Bi^{+3} $4d_{5/2}$ és Bi^{3+} $4d_{3/2}$ 442,92 és 466,51 eV, a $\text{Bi}^{(+3-x)}$ $4d_{5/2}$ és $\text{Bi}^{(+3-x)}$ $4d_{3/2}$ pedig 439,91 és 463,64 eV kötési energiáknál detektálható, valamint kimutathatók a fémes Bi^0 $4d_{5/2}$ és Bi^0 $4d_{3/2}$ kis intenzitású vonalai is 440,00 és 463,95 eV értékeknél.

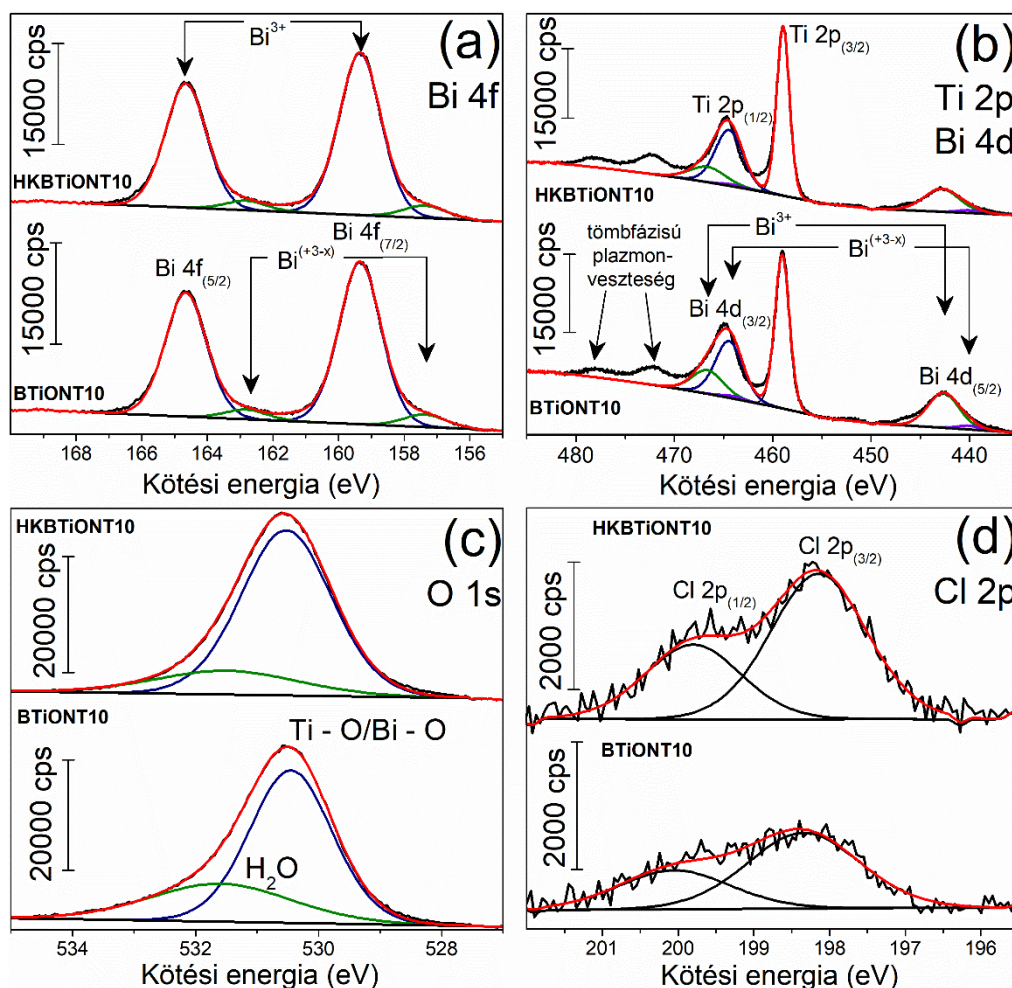
A Ti 2p dublettjei 158,95 (Ti $2p_{3/2}$) és 464,56 (Ti $2p_{1/2}$) eV-nál találhatók. Bár a TiONT esetében előfordulhat redukált titán is,¹² esetünkben csak Ti^{4+} oxidációs állapotot azonosítottunk a mintákban, mely jó egyezést mutat a 25-500 °C között hőkezelt Rh-hordozott TiONT Ti 2p spektrumaival.¹³³ A spektrumon továbbá megjelenik két plazmonszatellit is, melyek a Ti felületi (472,37 eV) és tömbfázisú (478,11 eV) plazmonvesztésének felelnek meg.²³² A 48.b ábrán is látható, hogy hőkezelés hatására nem változott meg az egyes elemek kémiai környezete.

Az aszimmetrikus O 1s csúcsot (48.c ábra) két komponensre tudtuk felbontani. Az 530,55 eV kötési energiánál megjelenő csúcs a tömbi fázisú oxidokhoz rendelhető. Leggyakrabban a Ti–O vagy Bi–O kötéshez tartozó O_2^- -ként azonosítják.^{229,233} Az 531,55-531,63 eV körüli csúcs a szerkezeti és/vagy kemisorbeált víznek felel meg. Utóbbi intenzitása hőkezelés után csökkent, ami arra utal, hogy a szerkezeti víz távozik a rendszerből, míg a kemisorbeált víz továbbra is kimutatható.¹³³

A 48.d ábrán a 198,1 és 199,8 eV-nál található csúcsok a klór $\text{Cl}_{3/2}$ és $\text{Cl}_{1/2}$ dublettjei, melynek intenzitása a hőkezelés után csökken. Ez a BiOCl részleges hőbomlásával magyarázható.

Az XPS analízis alapján összességében elmondható, hogy a 400 °C-os hőkezelés hatására sem a Bi 4f és Bi 4d, sem pedig a Ti 2p és Cl 2p spektrumok nem mutatnak változást a csúcspozíciók szempontjából, amiből arra következtetünk, hogy ezen a hőmérsékleten már megszűnik a BiOCl tetragonális kristályszerkezete. Az amorf oxiklorid vélhetően

részlegesen beoldódik a hőkezelés hatására kialakuló anatáz TiO_2 szerkezetébe, ami a röntgendiffrakciós mintázatában alapvonal emelkedést okoz (46.c ábra) a HKTiONT és a HKBTiONT1 mintákhoz képest.

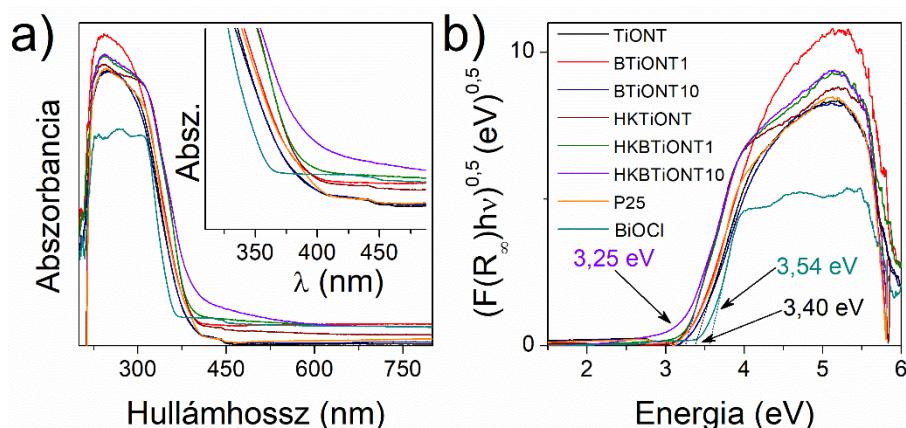


48. ábra A BTiONT10 XP spektrumai hőkezelés előtt és 400 °C-os hőkezelés után (HKBTiONT10). A Bi 4f spektrumok az a), a Ti 2p és Bi 4d a b), az O 1s a c), a Cl 2p pedig a d) panelen láthatók.

5.3.1.4 Optikai tulajdonságok

A kiindulási TiONT, valamint a BTiONT1 és BTiONT10 optikai tulajdonságait, illetve azok változásait is tanulmányoztuk 400 °C-os hőkezelés előtt és azután. A mintasorozat összehasonlításképp a Degussa P25 és a tömbi BiOCl -t is tartalmazza. A porminták abszorpciós spektrumai 49.a ábrán láthatók. Az abszorpciós színeképek meredek szakaszából következtethetünk arra, hogy az UV-látható fény tartományában hol nyel el az anyagunk. A 49.a ábra beszűrt panelén jól látható, hogy a legkisebb hullámhossz értékeknél a tömbi BiOCl -nek, a legnagyobbaknál pedig a HKBTiONT10-nek van elnyelése. Az utóbbi minta esetében az abszorbancia a 400–450 nm között az átlagosnál magasabb értéket mutat.

A 49.b ábrán az UV-látható spektrumok Tauc illesztése látható, ahol az indirekt tiltott sávval rendelkező félvezetőkre alkalmazott $(F(R_{\infty})h\nu)^{0.5}$ értéket ábrázoltuk az eV-ban megadott energia függvényében. Az illesztésekből megállapítottuk, hogy a TiONT 3,4, a tömbi BiOCl 3,54, a HKBTiONT10 pedig 3,25-eV-os tiltott sáv szélességgel rendelkezik. Az illesztés alapján a látható fény tartományában is fényelnyelést mutató HKBTiONT10 esetében is legalább 381,5 nm-es hullámhosszúságú fénybesugárzás (azaz UV fény) szükséges ahhoz, hogy a vegyértéksávból gerjesztett elektron ugorjon a vezetési sávba.



49. ábra A kiindulási TiONT, BTiONT1 és BTiONT10 abszorpciós spektrumai a 400 °C-os hőkezelés előtt és után (a). A mintasorozatot a tömbi BiOCl és P25 minták spektrumaival is kiegészítettük. A beszűrt ábrán a spektrumoknak egy kisebb hullámhossztartományát emeltünk ki. A b) panelen a spektrumok Tauc-ábrázolása látható, melyről leolvasható azok tiltott sáv szélessége.

5.3.1.5 Fotokatalitikus tesztreakciók

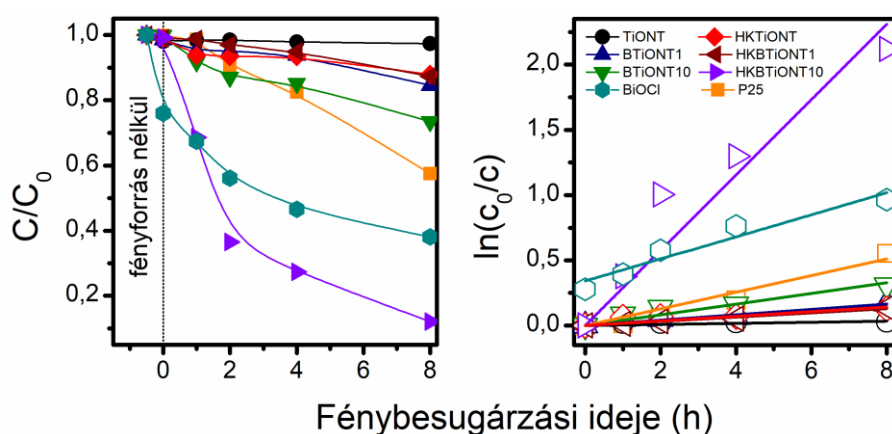
Mintáinkat fotokatalitikus tesztreakciókban vizsgáltuk látható fény (>400 nm) besugárzása mellett, metilnarancsot használva szerves modellvegyületként. A 50.a ábrán látható a metilnarancs koncentráció időbeli változása, ahol c_0 a kezdeti, c pedig a reakció utáni festékkoncentrációt jelenti. Az adszorpciós egyensúly beállta után a tömbi BiOCl a metilnarancs 25%-át adszorbeálja. A többi minta esetében ez az érték kevesebb, mint 0,1%. A fotoreakciókban a TiONT bizonyult a legkevésbé hatékornak, 8 órás fénybesugárzás után 1% alatti festékkoncentráció csökkenéssel. A HKTiONT, BTiONT1 és HKBTiONT1 minták bomlási görbéi gyakorlatilag együtt futnak, 4 óra elteltével ~5%, 8 óra után pedig ~7%-kal csökkent a metilnarancs oldat koncentrációja a kiindulási festékkoldathoz képest. A BTiONT10 esetében 8 óra elteltével 26%, a P25-nél 42%, a BiOCl esetében pedig 60%-os a koncentráció csökkenés. Kísérleteinkben a HKBTiONT10 bizonyult a legaktívabb anyagnak: 2 óra után több mint 50, 8 óra után pedig 88%-kal csökkent a metilnarancs oldat kezdeti koncentrációja.

A fotokatalitikus festékbomlási reakciók sebességét gyakran az elsőrendű sebességi egyenlettel szokás közelíteni:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (7)$$

ahol k a látszólagos sebességi együttható (min^{-1}), t pedig a fénybesugárzás ideje.

A 50.b ábrán a bomlási görbék linearizált formája látható. ahol $\ln(c_0/c)$ értéket ábrázoltuk a fénybesugárzás idejének függvényében, a pontokra illesztett egyenesek meredekségeiből pedig meghatároztuk a reakciók sebességi együtthatóját az egyes fotokatalizátor-jelöltek esetében. A k értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

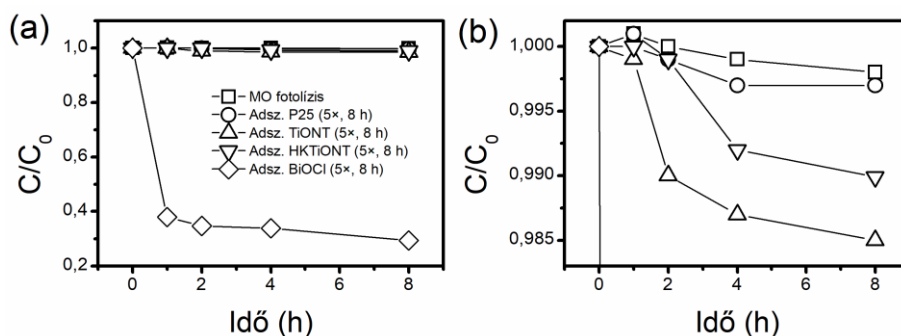


50. ábra A kiindulási TiONT, valamint BTiONT1 és BTiONT10 metilnarancs bontási görbéi 400 °C-os hőkezelés előtt és után. A méréseket a tömbi BiOCl és a P25 vizsgálatával is kiegészítettük (a). A görbék nem illesztés eredményei. A b) panelen bomlási görbék linearizált alakja látható.

Minta	k (min^{-1})
TiONT	$6,64 \times 10^{-5} \pm 2,93 \times 10^{-5}$
BTiONT1	$3,42 \times 10^{-4} \pm 0,65 \times 10^{-4}$
BTiONT10	$6,82 \times 10^{-4} \pm 1,36 \times 10^{-4}$
HKTiONT	$2,96 \times 10^{-4} \pm 1,07 \times 10^{-4}$
HKBTiONT1	$2,69 \times 10^{-4} \pm 0,26 \times 10^{-4}$
HKBTiONT10	$4,81 \times 10^{-3} \pm 0,89 \times 10^{-3}$
Degussa P25*	$1,06 \times 10^{-3} \pm 0,17 \times 10^{-3}$
BiOCl	$1,41 \times 10^{-3} \pm 0,42 \times 10^{-3}$

4. táblázat A fotokatalitikus tesztreakciók sebességi együtthatói az egyes katalizátor-jelöltek esetében.

A tesztreakciók alapján szembejövő a BiOCl jelentős festékadzorpciója. A P25, a TiONT, a HKTiONT és a BiOCl minták esetében megvizsgáltuk a metilnarancs adszorpció kinetikáját. A 51.a ábrán látható, hogy a fotokatalitikus reakciókhoz képest ötszörös mennyiségű anyaggal (adszorbenssel) végeztük el a teszteket.

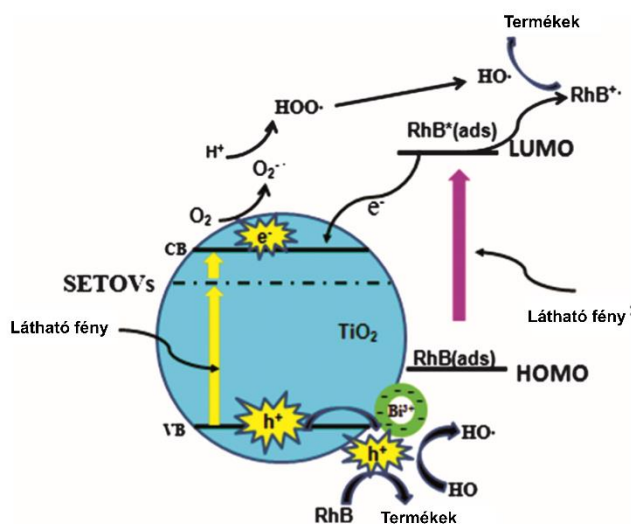


51. ábra A metilnarancs fotolízise, valamint különböző adszorbensek metilnarancs adszorpciójának vizsgálata (a). A b) panel a titán-oxid adszorbensek festékadzorpcióját emeli ki.

A BiOCl kivételével minden adszorbens a metilnarancs kevesebb, mint 1,5%-t adszorbeálta. A BiOCl ezzel ellentétben már 1 óra után is 62%, 8 óra után pedig 70%-át adszorbeálta a szerves modellvegyületnek. Tekintettel arra, hogy a BiOCl tiltott sáv szélessége 3,54 eV, kijelenthető a BiOCl esetében az 50.a ábrán nem festékbomlási görbe látható, hanem festékadzorpció. A metilnarancs fotolízisét szintén tanulmányoztuk, 8 óra elteltével a metilnarancs koncentrációja mindössze 0,2%-kal csökkent.

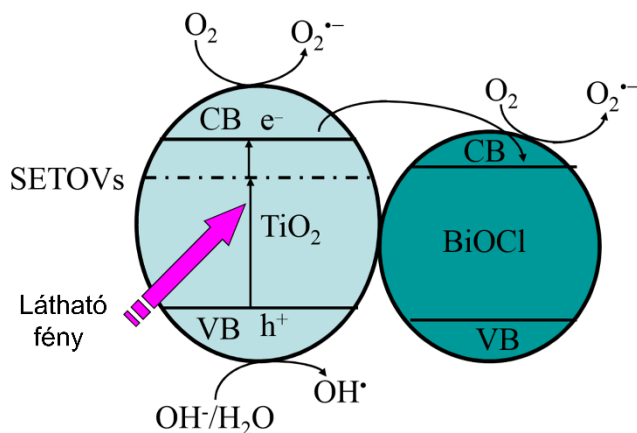
5.3.1.6 Mechanizmus

A fotokatalitikus tesztreakciók során kimutattuk, hogy a HKBTiONT10 minta esetében mérhető a legnagyobb sebességi együttható. A Tauc illesztés alapján ennek az anyagnak 3,25 eV-os tiltott sáv szélessége van, de az abszorpciós spektrumán látható, hogy a látható fény tartományában is mutat kismértékű elnyelést. A jelenséget magyarázhatja, hogy a 400 °C-on bekövetkező trititanát-anatáz fázisátalakulás során a TiONT felületén lévő BiOCl-ből bizmut épül be a TiO₂ szerkezetébe. Az XRD tanulmányok már bizonyították, hogy magasabb hőmérsékleteken, 8-900 °C-on bizmut-titanátok képződnek. Ezen kívül a 48.d ábrán a Cl 2p jel intenzitása csökken, ami a BiOCl bomlásának következménye. A Bi vonalak intenzitásában nem tapasztalható ilyen változás (48.a-b ábrák). A TiO₂ szerkezetébe beépült Bi³⁺ ionok kedvezőek az úgynevezett egy-elektron csapdázásával kialakított oxigén hibahelyek (*single-electron trapped oxygen vacancies* – SETOV) kialakulásának, melyek hatására az anyag fényelnyelése a látható fénybe tartományába tolódik, ahogy a 49.a ábrán is látható.²³⁴



52. ábra Bizmuttal adalékolt TiO_2 Rhodamin B festékbontási sémája.²³⁴

A HKBTiONT10 minta esetében tudjuk, hogy az anatáz kristályszerkezetű nanocsöveken ~10 nm-es részecskék is találhatók (44. ábra), melyeket XRD vizsgálatokkal már nem tudtunk azonosítani (45-46. ábrák), de az XPS analízis alapján még BiOCl lehet jelen a rendszerben. Li és munkatársai hidrotermális szintézissel, állítottak elő bizmuttal adalékolt $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ heterostruktúrát. Ebben az esetben az előző példához hasonlóan történik a látható fénnel való gerjesztés, de az elektronok az adalékolt TiO_2 vezetési sávjáról a BiOCl vezetési sávjára is átugorhatnak, szuperoxid gyököket generálva.²³⁵

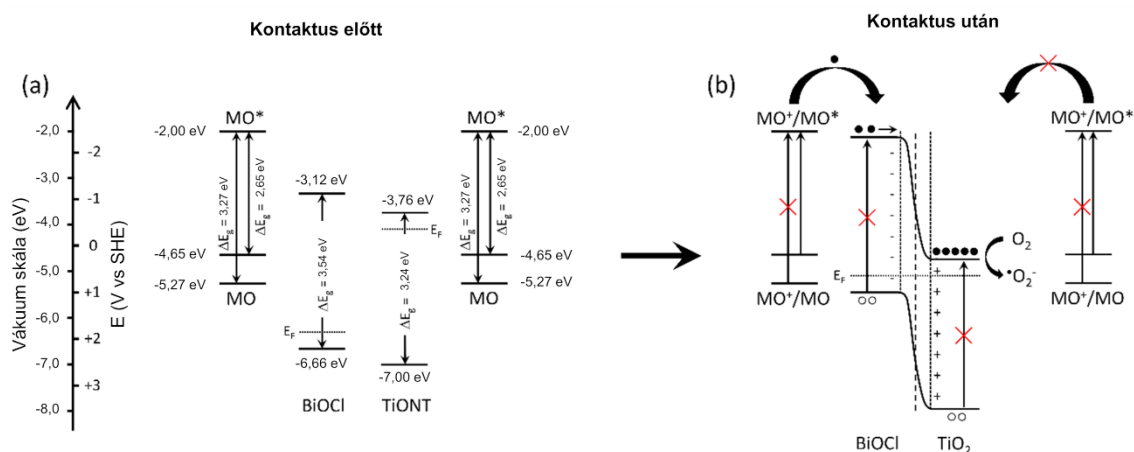


53. ábra Bizmuttal adalékolt $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ heterostruktúra metilnarancs festékbontási sémája.²³⁵

A Song és munkatársai által bemutatott példa esetében (52. ábra) a látható fény elnyelése nem csak az adalékolt TiO_2 által mehet végbe, hanem a felületén adszorbeálódott Rhodamin B festéktől is. Az adszorpciós vizsgálataink során kimutattuk, hogy a metilnarancs jelentős mértékben képes adszorbeálódni a BiOCl felületén (51. ábra).

Összegezve tehát, a HKBTiONT10 minta esetében egyszerre történt Bi adalékolás, BiOCl-dal alkotott heterostruktúra kialakulása, valamint metilnarancs festékképzéskénnyítés. Utóbbi a folyamat sémáját az 54. ábra mutatja be, ahol a metilnarancs, a TiONT, illetve a BiOCl vezetési és vegyértéksáv pozíciói láthatók, valamint azok tiltott sáv szélességei. Látható, hogy a metilnarancs elektronszerkezete lehetővé teszi a látható fényben való elektrongerjesztést, mivel a HOMO-LUMO energiakülönbség 2,65 eV (468 nm). A vezetési sáv pozíciója (-2,00 eV) pedig lehetővé teszi, hogy, hogy gerjesztett elektron az alacsonyabb energiájú akceptorok vezetési sávjára (TiONT: -3,76 eV,²³⁶ BiOCl: -3,12 eV²³⁷⁻²⁴⁰) lépjen át.

A BTiONT10 minta esetében a felületen a BiOCl felületén adszorbeálódó metilnarancs viselkedhet a rendszerben elektrondonorként, ami megmagyarázza az 50.a ábrán látható 20%-os koncentrációcsökkenést 8 órás fénybesugárzás után. A 400 °C-os hőkezelés hatására látható, hogy a trititanát-anatáz fázisátalakulás hatására a sávpozíciók is megváltoznak. Az irodalmi adatok alapján TiO₂ vezetési sávja 3,5-3,6 eV között változik.^{241,242} A festékképzéskénnyítés mechanizmusát a HKBTiONT10 esetében a 54.b ábra szemlélteti. Eszerint a metilnarancs a BiOCl felületén adszorbeálódik, a BiOCl és a TiO₂ között pedig kontaktus alakul ki. A metilnarancs elektront ad át a BiOCl vezetési sávjának, melyről az a TiO₂ vezetési sávjára léphet át. Ez az elektron szuperoxid gyököket generál, ami a metilnarancs bomlásához vezet. Az általunk feltüntetett, sávpozíciók ellentétesek *Li* javaslatával (53. ábra), miszerint a TiO₂ vezetési sávjáról lép át elektron a BiOCl vezetési sávjára.



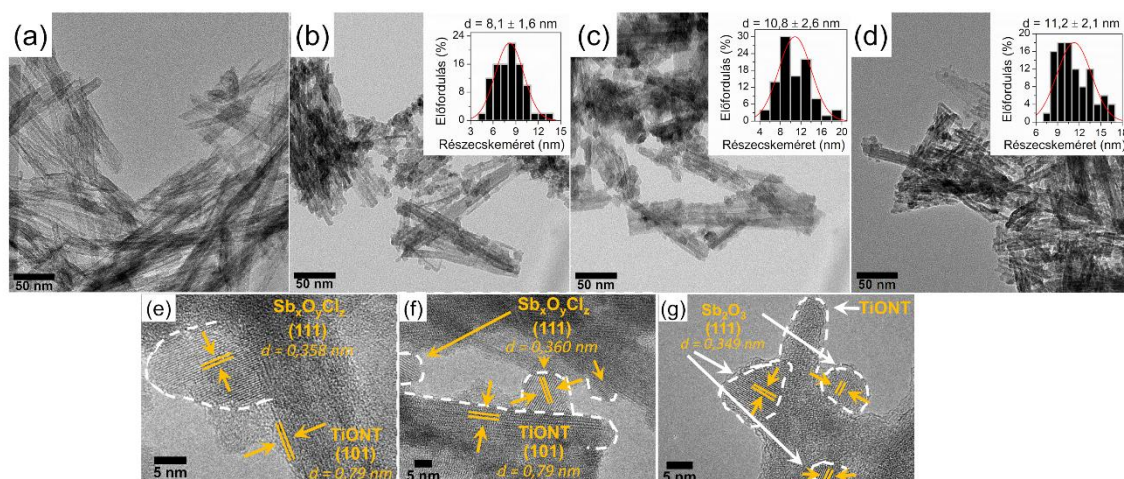
54. ábra Metilnarancs festékképzéskénnyítés: a TiONT és a BiOCl sáv szerkezetének (a) és töltéshordozók képződésének és szeparációjának (b) sematikus ábrája.

A BiOCl/TiONT heterostruktúra esetén tehát hőkezelés hatására bizmuttal adalékolt $\text{TiO}_2/\text{BiOCl}$ rendszer alakítható ki, ami látható fény tartományában is aktív metilnarancs festékbontási reakciókban. A reakciót tovább segíti a BiOCl felületén adszorbeált metilnarancs fotoérzékenyítő hatása, mely tulajdonképpen a saját bomlását katalizálja.

5.3.2 Titanát nanocső és titán-dioxid hordozós antimon-oxiklorid heterostruktúrák

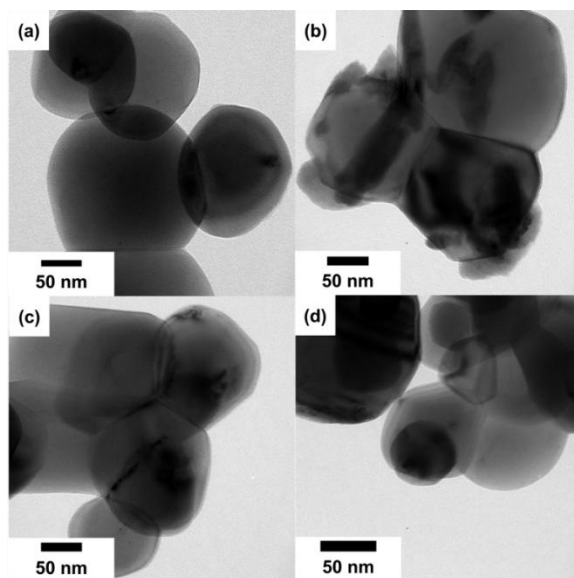
5.3.2.1 Részecskeméret és morfológia

A kiindulási TiONT, valamint a különböző pH-kon előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek TEM felvételei az 55.a-d ábrákon láthatók. A felvételeken minden esetben megfigyelhető, hogy a nanocsövek felületén kisebb nanorészecskék képződtek a szolvotermális reakció során, egy folytonos $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ hálózatot alkotva nanocső-nanorészecske határfelületek létrejöttével. Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ részecskék átlagos mérete a pH növekedésével ~8-11 nm között változott. A $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ szemcsehatárokat HRTEM módszerrel is tanulmányoztuk. Az pH1 és pH4 minták esetében az $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ és $\text{Sb}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ (111) Miller indexű rácssíkokat azonosítottuk (55.e-f ábrák), a rétegek közötti távolság ~0,36 nm. A lúgos kémhatás az ortorombos Sb_2O_3 kialakulásának kedvez, a melynek (111) rácssíkjai között ~0,35 nm a távolság (55.g ábra).



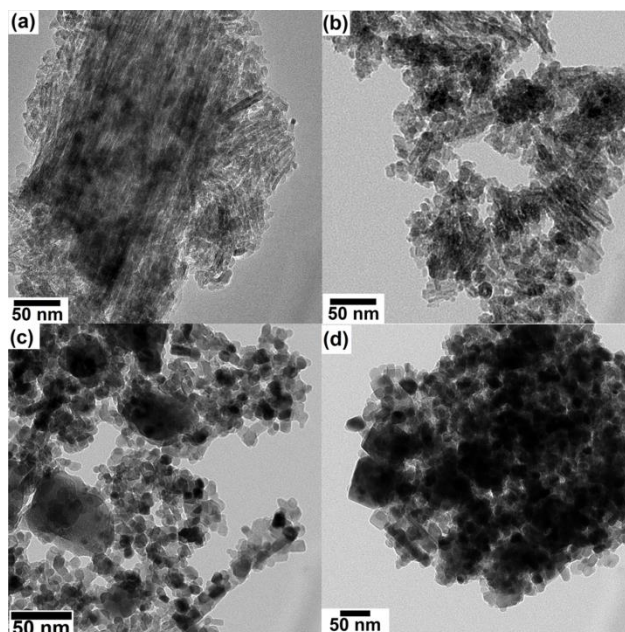
55. ábra A kiindulási TiONT (a), valamint a különböző pH-kon előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek TEM és HRTEM felvételei (pH1: b, e; pH4: c, f; pH8: d, g). A beszúrt ábrákon az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ nanorészecskék méreteloszlása látható. A szaggatott fehér vonalak a szemcsehatárokat jelölik.

A TiO_2 felületén nem alakultak ki nanorészecskék a szolvotermális szintézis során. A 56.a ábrán a kereskedelmi forgalomban kapható anatóz TiO_2 TEM felvétele látható, melynek 70-100 nm-es részecskemérete nem változik meg a pH függő reakciók hatására (56.b-d ábrák).



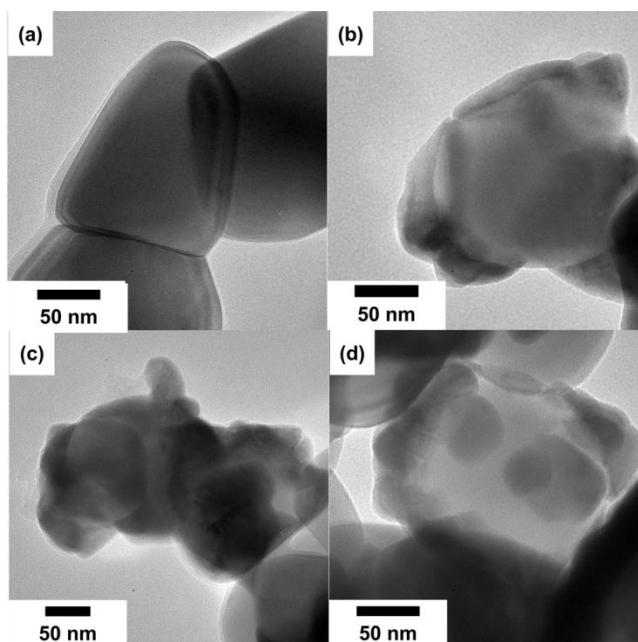
56. ábra A kiindulási TiO₂ (a), valamint a különböző pH értékeken előállított Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek TEM felvételei (pH1: b; pH4: c; pH8: d).

A 400 °C-os hőkezelés hatására a TiONT változó oldalaránnyal rendelkező nanorudakból, illetve kisebb, izomorf nanorészecskékből álló struktúrákká alakul át (57.a ábra). Az Sb_xO_yCl_z/TiONT rendszerek ettől, valamint egymástól is eltérő morfológiával rendelkeznek. Ennek egyik okai lehetnek a felületen hordozott, eltérő anyagi minőségű nanorészecskék, a szolvotermális szintézis során beállított különböző pH, valamint a 12 órán át tartó szintézis 120 °C-os hőmérséklete is. Az erősen savas környezetben előállított Sb_xO_yCl_z/TiONT hőkezelés hatására a TiONT-hez képes jobban felaprózódott, a nanorudak mellett nagyobb mennyiségben fordulnak elő kisebb nanorészecskék is, ahogy az 57.b ábrán látható. Abban az esetben, ha a reakciót pH = 4-en végeztük el, a hőkezelés hatására változatos alakú és méretű részecskékké alakulnak át a nanocsövek (57.c ábra). Ez a jelenség tapasztalható a lúgos környezetben előállított minták esetében is (57.d ábra).



57. ábra A kiindulási TiO₂ (a), valamint a különböző pH értéken előállított Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek TEM felvételei 400 °C-os hőkezelést követően (pH1: b; pH4: c; pH8: d).

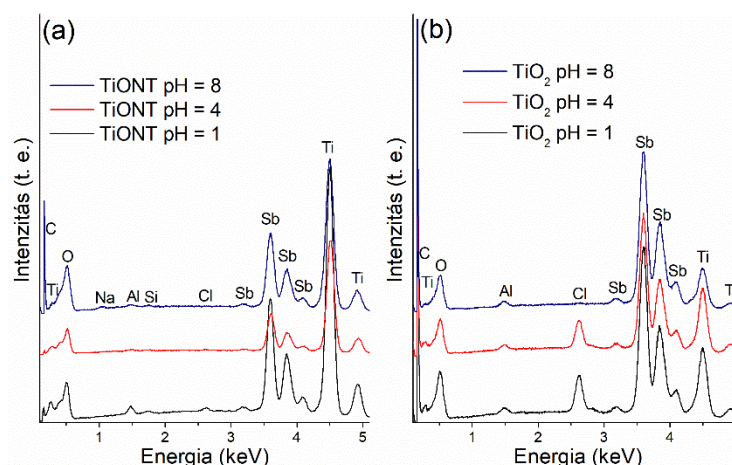
A TiO₂ 400 °C-os hőkezelés hatására sem mutat morfológiai változást, ahogy az 58.a ábrán is látható. Az Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek esetében viszont ezen a hőmérsékleten jól kivehető, hogy az anatáz mellett kisebb méretű részecskéket is tartalmaznak a minták (58.b-d ábrák), melyek vélhetően különböző Sb_xO_yCl_z-ok.



58. ábra A kiindulási TiO₂ (a), valamint a különböző pH értéken előállított Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek TEM felvételei 400 °C-os hőkezelést követően (pH1: b; pH4: c; pH8: d).

5.3.1.2 Elemanalízis

Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ és az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek elemösszetételét EDS módszerrel tanulmányoztuk (59.a és b ábrák). A minták minden esetben tartalmaznak titánt (4,508 és 4,932 keV), oxigént (0,525 keV), valamint antimonot (3,189, 3,60 és 3,852 keV). Az antimon és titán csúcsok aránya a TiO_2 alapú minták esetében lényegesen nagyobb a $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ spektrumain látható intenzitásarányokhoz képest. Ennek oka lehet, hogy a nanocsövek felületén immobilizálódott $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ mennyisége jelentősen kevesebb, mint a TiO_2 mellett képződő nagyobb részecskéké. Ezt bizonyítja, hogy a TiO_2 esetében a klór (2,621 keV) jele is intenzívebb a $\text{TiONT}/\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ rendszerhez képest. A lúgos kémhatású reakciók esetében nem mutattuk ki Cl jelenlétét a mintákból. A TiONT esetében kis intenzitású nátrium csúcs jelent meg 1,05 keV-nál, ami a pH beállításához használt NaOH-ból származhat.

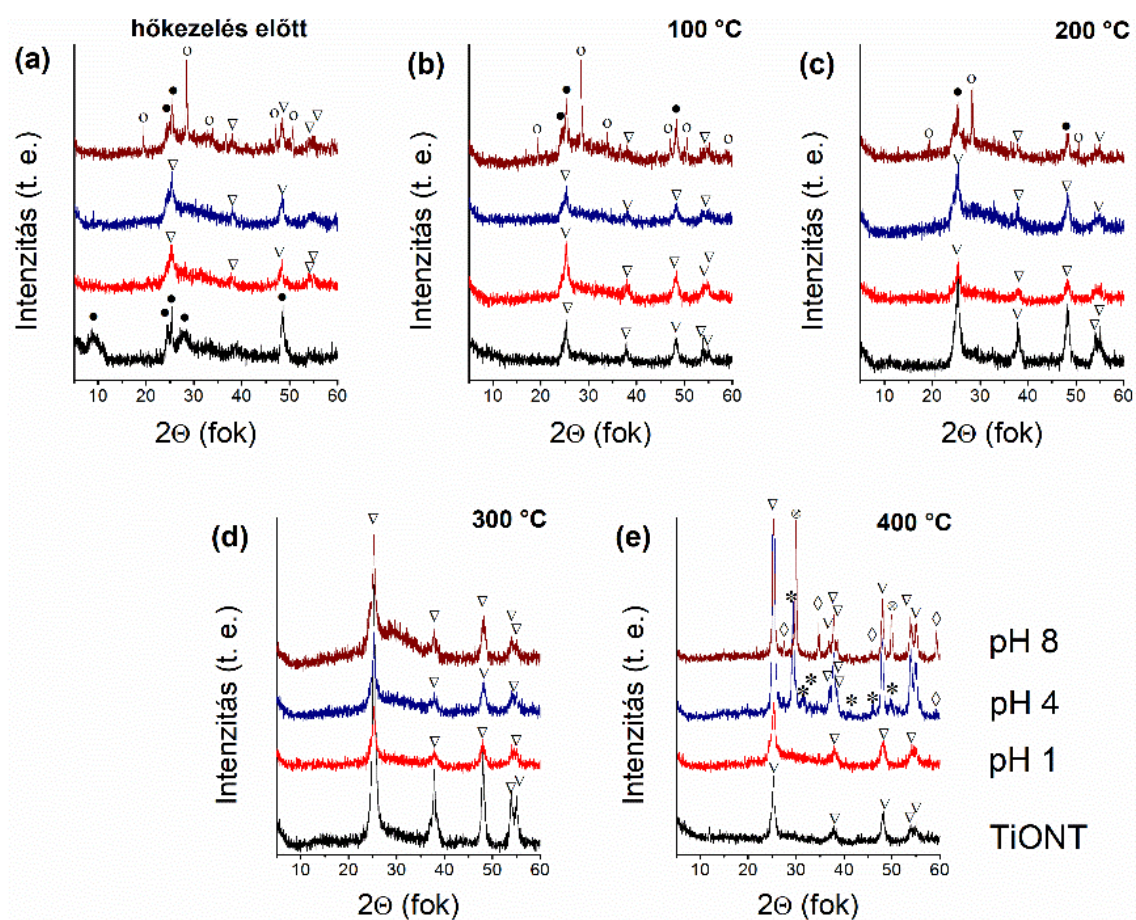


59. ábra A különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ (a) $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ (b) rendszerek ED spektrumai.

5.3.1.3 Szerkezetvizsgálat

Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ és az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek szerkezetét XRD vizsgálatokkal tanulmányoztuk. A TiONT , valamint a kontrollált pH-kon előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ diffraktogramjai a 60.a ábrán láthatók. A szolvotermális reakciók során a trititanát szerkezet megszűnik, anatóz TiO_2 reflexiók azonosíthatók minden minta esetében, melyek intenzitásából alacsony kristályossági fokra következtetünk. A lúgos pH-n előállított mintában a TiONT fázisátalakulása nem teljes, valamint az ortorombos valentinit ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, JCPDS: 11-0689) fázis reflexióit is azonosítottuk. A 100 és 200 °C-os hőkezelések után továbbra is trititanát, anatóz és valentinit fázisok alkotják az anyagot (60.b-c ábrák), mely 300 °C-on alakul át teljesen TiO_2 -vé. A fázisátalakulás során a HKBNT10 mintához hasonló

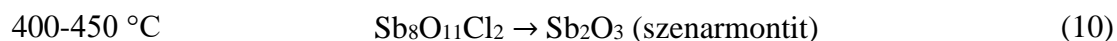
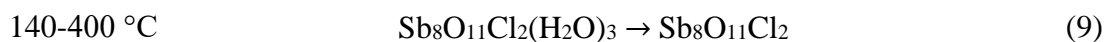
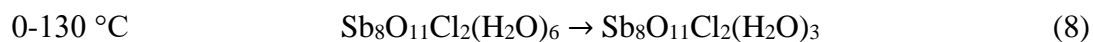
(46.c ábra) alapvonal emelkedést tapasztaltunk (60.d ábra), mely amorf fázis jelenlétére utal. Ez a jelenség az α - Sb_2O_3 olvadása során bekövetkező amorfizációhoz köthető. A 400 °C-os hőkezelés után a pH4 és pH8 minták esetében az anatáz mellett új fázis vagy fázisok jelentek meg. A savas kémhatású reakció a monoklin $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ (JCPDS: 77-1183) és α - Sb_2O_3 , a lúgos pedig köbös szenarmontit (β - Sb_2O_3 , JCPDS: 05-0534) és cervantit (Sb_2O_4 , JCPDS: 11-0694) antimon-oxidok kialakulásának kedvez (60.e ábra). Az α - Sb_2O_3 - β - Sb_2O_3 fázisátalakulás irodalmi adatok szerint 445 °C-on következik be,²⁴³ azonban a TiO_2 ezt felgyorsíthatja. Hasonló jelenségről számoltak be *Pillep* és munkatársai, ahol az Sb_2O_3 - Sb_2O_5 fázisátalakulást promotálta a TiO_2 hordozó.²⁴⁴



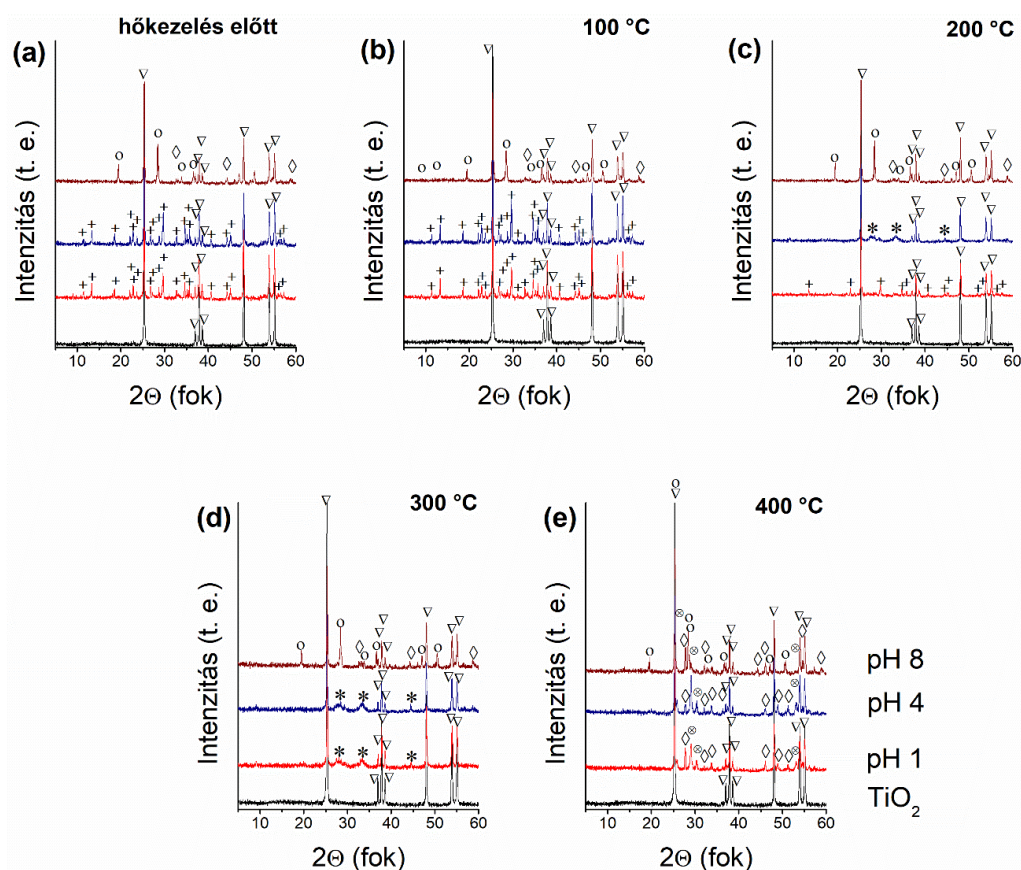
60. ábra A kiindulási TiONT (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek röntgen diffraktogramjai hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e). A TiONT reflexióit “•”, az anatáz TiO_2 -ét “▽” szimbólumokkal jelöltük. A “*”, “o”, “◇” és “⊗” szimbólumokkal az $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, valentinit Sb_2O_3 , szenarmontit Sb_2O_3 , and cervantit Sb_2O_4 fázisokat asszignáltuk.

Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek XRD vizsgálata során az alacsonyabb pH tartományban előállított anyagok esetében is jól elkülöníthető a TiO_2 az egyes $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ fázisoktól. A pH1 és pH4 mintákban az ortorombos $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (JCPDS: 77-1584)

fázist azonosítottunk az anatáz mellett, a lúgos kémhatás pedig α - és β - Sb_2O_3 együttes kialakulásának kedvez (61.a ábra). Az $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ termikus stabilitása, hőbomlása az alábbi módon értelmezhető:²⁴⁵

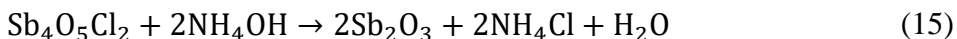
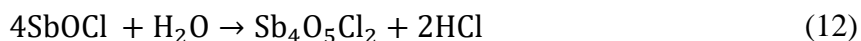


Eszerint a pH4 minta esetében tapasztalható fázisátalakulás (61.c ábra), az antimon-oxiklorid dehidratációja miatt következik be. A pH1 mintában azonban csak 300 °C-on szűnik meg a kristályvizet is tartalmazó szerkezet (61.d ábra). Az oxiklorid 400 °C-on β - Sb_2O_3 -dá és Sb_2O_4 -dá alakul át, utóbbi pedig a pH8 mintában is jelen van az α - és β - Sb_2O_3 mellett (61.e ábra).

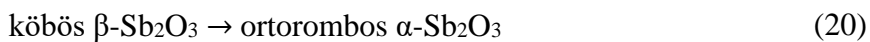
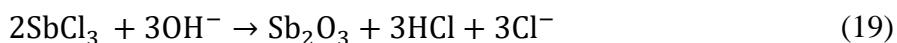
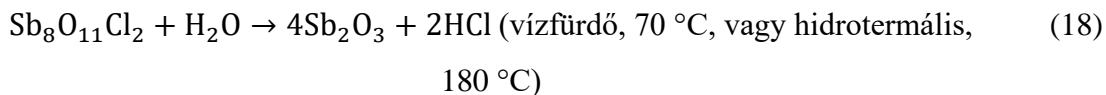
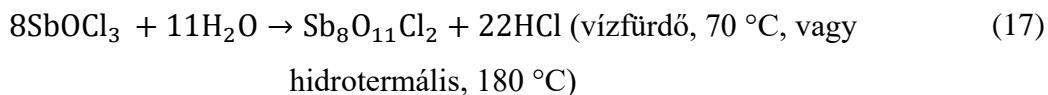
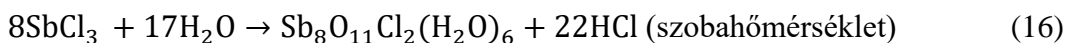


61. ábra A kiindulási TiO_2 (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek röntgen diffraktogramjai hőkezelés előtt, valamint 100–400 °C-os hőkezelések után (b-e). Az anatáz TiO_2 fázist “ ∇ ”, az $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ „+”, az $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ „*”, a valentinit Sb_2O_3 „o”, a szenarmontit Sb_2O_3 „ \diamond ”, a cervantit Sb_2O_4 reflexióit pedig „ \otimes ” szimbólumokkal jelöltük.

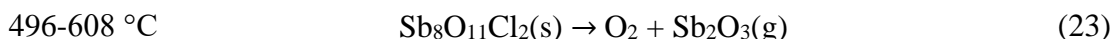
Az XRD vizsgálatokból világosan látszik, hogy a TiONT alapú minták esetében kevés közvetlen információnk van arról, hogy milyen összetételű $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ -ből áll a rendszer a szintézis során beállított pH-tól, vagy az utólagos hőkezelésektől függően. A lúgos kémhatás egyértelműen az antimon-oxid kialakulását eredményezte, de antimon-oxikloridot egyedül a 400 °C-os hőkezelés után azonosítottunk ($\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$) a pH4 mintából (60.e ábra). Kísérleteink az antimon-oxikloridok pH függő előállításán alapultak, miszerint antimon-kloridból erősen savas pH-n $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, pH 4-5 körül $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ (esetleg $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$),²⁴⁵ lúgos tartományban pedig Sb_2O_3 képződik.²⁴⁶ Antimon-oxikloridok képződésének leírására több javaslat is ismert a szakirodalomban. *Yang* és munkatársai üreges $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ mikrogömböket állítottak elő szolvotermális módszerrel, a reakcióelegy pH-ját ammónium-hidroxiddal változtatva. Az oxiklorid képződést az alábbi módon írták le:¹⁵⁵



Tang és munkatársai szobahőmérsékleten és hidrotermális reakciókkal állítottak elő 1D antimon-oxid és -oxiklorid nanorészecskéket, ahol az alábbi reakcióegyenletekkel, illetve fázisátalakulásokkal magyarázták meg az egyes nanoszerkezetek képződését:



A fenti reakcióegyenletek alapján a hidrotermális reakciókban előállított antimon-oxikloridok SbOCl vagy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ összegképlettel írhatók fel. Ezek hőbomlását *Yang* és munkatársai vizsgálták, miszerint összetételük az alábbi módon változik:²⁴⁷



Az irodalmi és kísérleti adatokat összevetve az 5. táblázatban foglaltuk össze az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ összetételére tett javaslatainkat TiONT és TiO_2 hordozók esetén.

Hordozók		
	TiONT	TiO ₂
pH1	SbOCl vagy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$	$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$
pH4	$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$
pH8	$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ és $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$

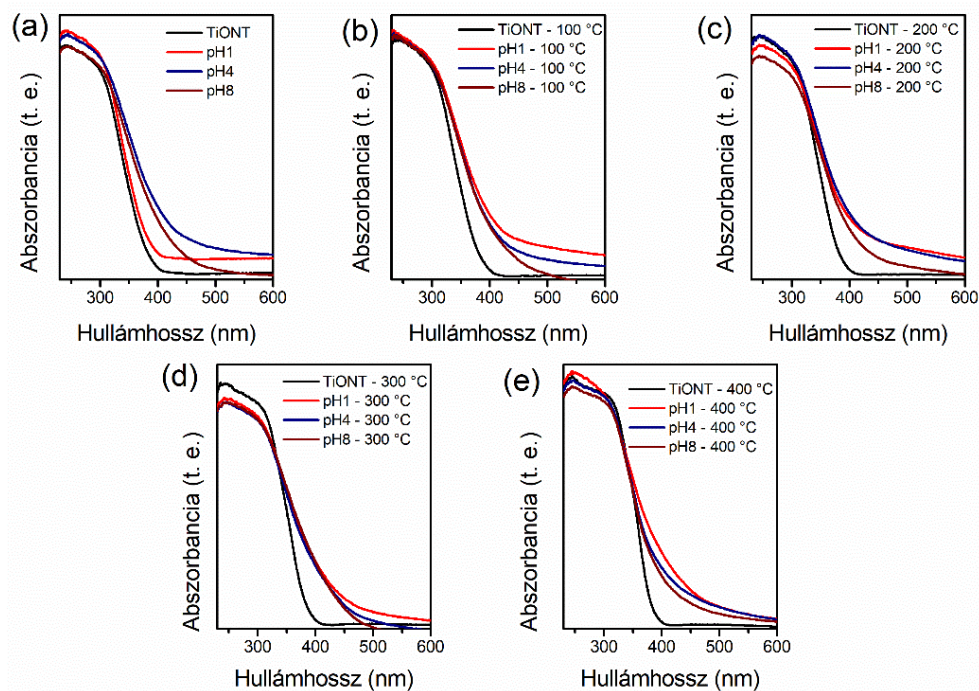
5. táblázat Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ összetételére tett javaslatok az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z / \text{TiONT}$ és $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z / \text{TiO}_2$ rendszerekben.

Kísérleteinkből világosan látszik, hogy hordozótól és az alkalmazott pH-tól függően változatos antimon-oxiklorid/titán-oxid rendszerek állíthatók elő.

5.3.1.4 Optikai tulajdonságok

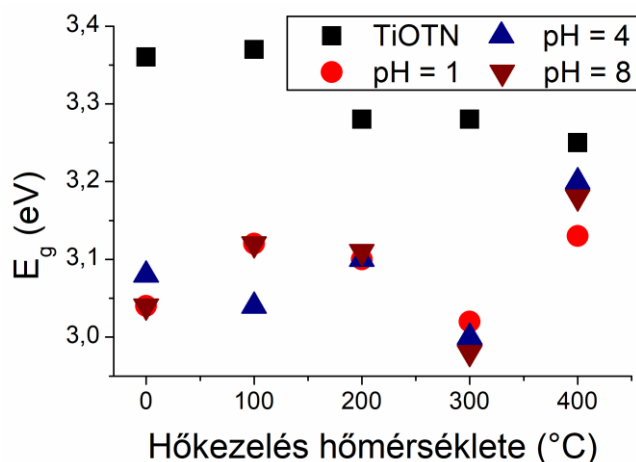
Az antimon-oxiklorid/titán-oxid rendszerek változatosságát optikai tulajdonságaik is bizonyítják. A 62. ábrán az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z / \text{TiONT}$ minták abszorpciós UV-látható spektrumai láthatók, ahol az alkalmazott pH és a különböző hőkezelési hőmérsékletek okozta változások figyelhetők meg. A trititanát-anatáz fázisátalakulás során, ahogy a 49.a ábrán már korábban bemutattuk, hogy a fényelnyelés a nagyobb hullámhossz értékek felé tolódik el. A nem hőkezelt anyagok esetében a pH1 minta abszorpciója a TiONT -hez hasonló karakterisztikájú, míg a pH4 és pH8 esetében a spektrumok meredek szakasza 400 nm feletti tartományban mutat fényelnyelést (62.a ábra). 100 °C-os hőkezelés után a pH1 spektrum vörös eltolódása figyelhető meg (62.b ábra), ami $\text{SbOCl-Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, vagy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ -

$\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ fázisátalakulással magyarázható. A feltételezést tovább erősíti, hogy 200 °C-os hőmérséklet hatására a pH1 és pH4 minták spektrumai gyakorlatilag együtt futnak (62.c ábra), ami a pH4 $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{-Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{-Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ fázisátalakulást jelenthet. Ez a tendencia 300 °C-on is megfigyelhető (62.d ábra). Magasabb hőmérsékleten a pH4 és a pH8 minta spektrumai közelítenek jobban egymáshoz, ami a minták antimon-oxid fázis kialakulásához köthető az $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ mellett (62.e ábra).



62. ábra A kiindulási TiONT (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek abszorpciós spektrumai hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).

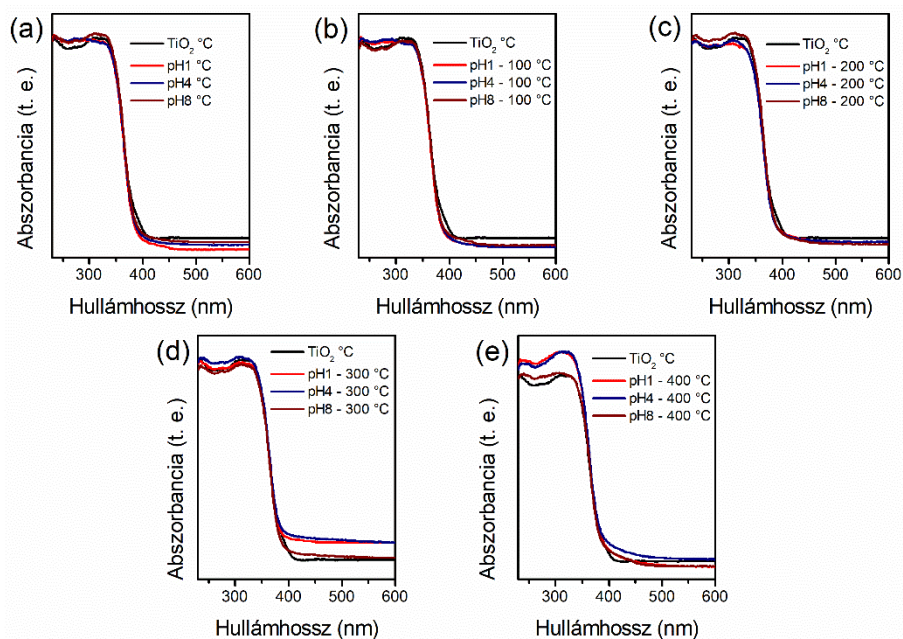
Tauc illesztés segítségével meghatároztuk az egyes minták tiltott sáv szélességét is, melyek pH-tól és hőkezelési hőmérséklettől való függését a 63. ábrán foglaltuk össze. A számszerű adatok a 2., a transzformált spektrumok pedig az 1. mellékletben láthatók.



63. ábra Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek tiltott sáv szélességei a hőkezelési hőmérséklet függvényében.

Látható, hogy a trititanát-anatáz fázisátalakulás hatására a TiONT tiltott sáv energiája 200-400 °C között ~1 eV-tal csökkent. A pH1 és pH8 közel azonos módon változik a hőmérséklettel, a pH4 minta esetében pedig 0,1 eV-ot csökkent az E_g . A legkisebb tiltott sáv szélesség a 300 °C-on hőkezelt minták esetében tapasztalható. 400 °C-on, az újabb oxid fázisok megjelenésével az összes $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ a korábbiaknál nagyobb tiltott sáv energiával rendelkezik.

A $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek abszorpciós spektrumai nem, vagy csak kis mértékben térnek el a TiO_2 -étől. A spektrumok meredek szakaszai gyakorlatilag együtt futnak hőkezeléstől függetlenül. A >450 nm tartományban tapasztalható különbség az egyes minták abszorbanciájában, miszerint a pH1 fényelnyelése 300 °C-on kisebb a pH1 és pH4-mintákéhoz képest. A Tauc illesztések alapján a minták tiltott sáv szélessége minden esetben 3,25 eV. A transzformált spektrumok a 3. mellékletben találhatók.

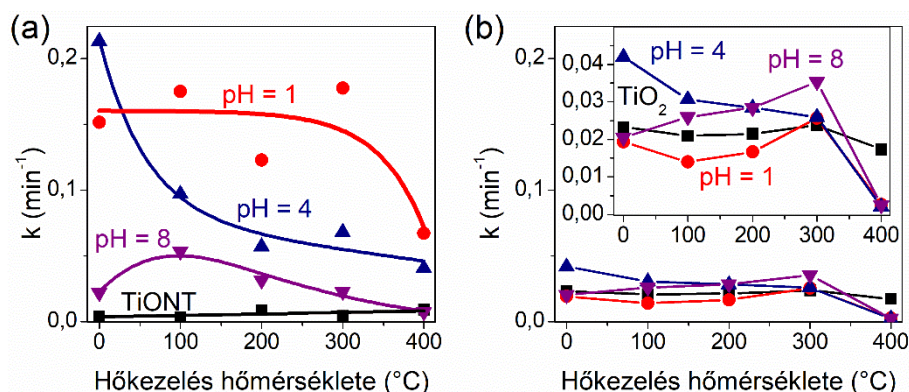


64. ábra A kiindulási TiO_2 (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek abszorpciós spektrumai hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).

5.3.1.5 Fotokatalitikus tesztreakciók

Az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ és $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek fotokatalitikus teljesítőképességét metilnarancs bontási reakciókban teszteltük, UV-látható fény besugárzása mellett. Az egyes anyagokhoz tartozó bomlási görbék linearizált alakja a 4. és 5. mellékletben található. A TiO_2 alapú katalizátorjelöltek esetében meghatározott látszólagos sebességi együtthatókat az 65.a és b ábrákon hasonlítottuk össze. Szembetűnő, hogy a $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek esetében meghatározott k értékek hőkezelési hőmérséklettől függetlenül nagyságrenddel kisebbek az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ mintákhoz képest, illetve nincs jelentős különbség a hordozó, illetve az oxiklorid tartalmú anyagok reakciókészségében (65.b ábra). A TiO_2 ezekben a kísérletekben sem bizonyult hatékony fotokatalizátornak, a látható fény tartományában elvégzett kísérletekhez hasonlóan (50. ábra). A pH8 minta esetében a sebességi együtthatók az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerekével összemérhető nagyságúak. Jelentős különbséget a pH1 és pH4 minták vizsgálatakor tapasztaltunk. Az előbbi esetében 400 °C-ig k 0,13-0,17 min^{-1} között változik, 400 °C-os hőkezelés után pedig $\sim 0,07 \text{ min}^{-1}$ -re csökken. A legnagyobb sebességi együtthatót a pH4 minta esetében kaptuk ($\sim 2,15 \text{ min}^{-1}$), közvetlenül a szolvotermális szintézis után. Hőkezelés hatására k monoton csökken, 400 °C-on már csak negyede ($0,5 \text{ min}^{-1}$) a kezdeti értéknek. A 65.a ábrán egyértelműen látszik, hogy k minden

mintasorozat esetében 400 °C-os hőkezelés után a legkisebb. Ez a jelenség az antimon-oxid fázis megjelenéséhez rendelhető.



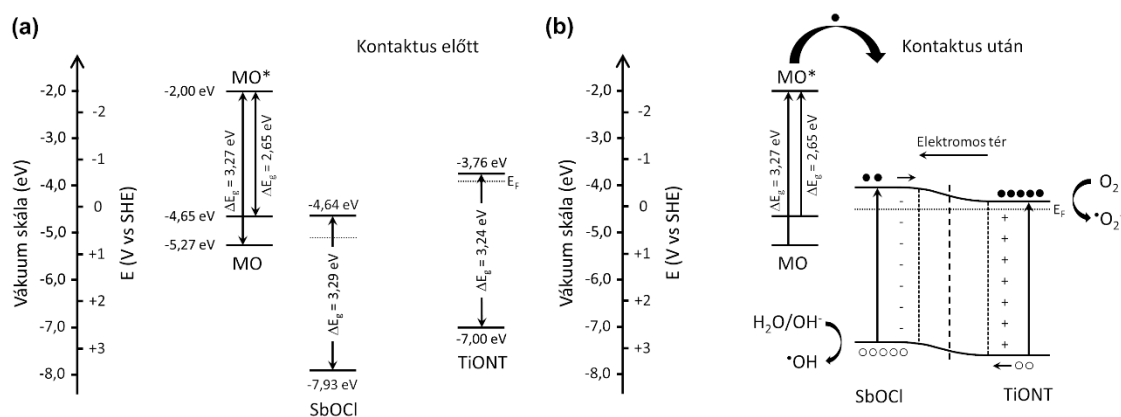
65. ábra A kiindulási TiONT (a) és TiO₂ (b) hordozós Sb_xO_yCl_z rendszerek látszólagos sebességi együtthatói a hőkezelési hőmérsékletek függvényében. A görbék nem illesztések eredményei.

5.3.1.6 Mechanizmus

Az Sb_xO_yCl_z/TiONT rendszer festékbontási reakciókban mutatott viselkedését nem magyarázhatjuk az egyes anyagok tiltott sáv szélességeinek változásával. Például ha összehasonlítjuk a 300 °C-on hőkezelt minták látszólagos sebességi együtthatóit (65.a ábra), látható hogy a pH1, pH4 és pH8 minták jelentősen különböznek egymástól, míg tiltott sáv energiájuk szinte megegyező érték (63. ábra).

A változatos látszólagos sebességi együtthatókra az Sb_xO_yCl_z/TiONT rendszer bonyolultsága adhat magyarázatot. A hőkezelések hatására folyamatosan változik a hordozó (trítitanát-anatáz fázisátalakulás), valamint az oxikloridok szerkezete és összetétele is. Ez a TiO₂ hordozó esetében is igaz, de ennek ellenére a hőkezelésektől függetlenül sem volt tapasztalható szignifikáns különbség az egyes minták fotokatalitikus aktivitásában.

A TiONT rendszerek viselkedésére magyarázatot adhat, hogy a titanát szerkezetébe Sb épült be. *Zimbone* és munkatársai egy friss tanulmányukban számoltak be az antimonnal adalékolt TiO₂ fotokatalitikus viselkedéséről metilénkék festékbontási reakciókban látható fény besugárzása mellett.²⁴⁸ Kimutatták, hogy az antimon adalékolás elősegíti a fotoindukált lyukak csapdázását, így a rekombinációs idő jelentősen megnő. Az adalékolt struktúra magasabb hőmérsékleten már vélhetően nem stabil. További lehetőség, hogy a BiOCl/TiONT rendszerekhez hasonlóan metilnarancs festékképzékenyítés is hozzájárul a rendszer aktivitásához, ahogy az 66. ábrán is látható.



66. ábra Metilnarancs festékérzékenyítés: a TiONT és a SbOCl sávszerkezetének (a) és töltéshordozók képződésének és szeparációjának (b) sematikus ábrája.

Összességében az $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiONT}$ rendszerek esetében a $\text{BiOCl}/\text{TiONT}$ esetében bemutatott mechanizmust találjuk elképzelhetőnek, ahol egyszerre történhet adalékolás, heterostrukturák (jelen esetben n-n félvezető) által befolyásolt töltésszeparáció, illetve festékérzékenyítés, ahogy az 53. ábrán is látható.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Az alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövekkel kapcsolatban nagyszámú publikáció született 1998-as felfedezésük óta. Általában adszorbensként, kationcserélőként, valamint katalizátor hordozóként alkalmazzák. Protonált formája hőkezelés hatására különböző TiO_2 szerkezetekké alakítható át, ezért gyakran ezekkel a szerkezetekkel összehasonlítva vizsgálják a nanocsövek egyes tulajdonságait, jellemzően a heterogén katalízis területén. A réteges trititanát hőmérséklet-indukált szerkezeti átalakulását több tényező is befolyásolhatja: a réteges szerkezetet stabilizáló kationok minősége, a környezet kémhatása, a szerkezetbe adalékolt különböző elemek, felületen hordozott különböző nanorészecskék. A trititanát- TiO_2 fázisátalakulások megismerése fontos, hiszen titanát nanocsövekből nagy felületű hordozós vagy adalékolt titán-dioxidok állíthatók elő, melyeknek a termikus és fotokatalízisben lehet szerepe.

Munkánk során ioncserével, termikus és ionimplantációs adalékolással, valamint oxiklorid-alapú heterostruktúrák létrehozásával módosítottunk protonált titanát nanocsöveket (TiONT), melyeknek szerkezeti és morfológiai változását tanulmányoztuk különböző hőmérsékleteken. Egyes esetekben fotokatalitikus tesztreakciókkal vizsgáltuk a rendszerek esetleges alkalmazhatóságát a heterogén fotokatalízis területén.

A bizmuttal és/vagy antimonnal ioncserélt TiONT-vel végzett kísérleteink során megállapítottuk, hogy a Bi elősegíti, míg az Sb késlelteti a trititanát-anatáz-rutil fázisátalakulást, valamint a csöves morfológia megszűnését. A bizmut 600 és 900 °C között 2,5-3 nm részecskék formájában szegregálódik a felületen, különböző TiO_2 /bizmut-titanát határfelületekkel rendelkező módosulatokat kialakítva. A 900 °C-os hőkezelés esetében ezt a rutil $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ rendszerként tudtuk azonosítani, mely korábbi tanulmányok szerint különböző szénhidrogének fotooxidációs reakciójában hatékony katalizátor. Kísérleteinkkel egy új reakcióutat kínálunk az ilyen rendszerek előállítására. Az antimon esetében XRD és Raman spektroszkópiás vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a trititanát szerkezet B- TiO_2 kialakulásán keresztül stabilizálódik, ezáltal a trititanát-anatáz, illetve az anatáz-rutil fázisátalakulás is lassabb a TiONT-hez képest.

A TiONT termikus és ionimplantációs nitrogénadalékolási kísérleteivel különböző, szubsztitúciós és intersticiális nitrogént tartalmazó titán-oxid nanoszerkezeteket hoztunk létre.

A termikus adalékolás során karbamid hőbomlásából fejlesztett ammóniagázt használtunk nitrogénforrásként, 200 °C-os hőmérsékleten. Megállapítottuk, hogy az adalékolási idő növelésével a szerkezetbe épült intersticiális N mennyisége nő (0,11-6,6 at%), valamint az utólagos hőkezelések hatására (400-900 °C) különböző szerkezetű és morfológiájú titán-oxid nanoszerkezetek állíthatók elő. Eredményeinket egy fázisdiagramban foglaltuk össze, melynek segítségével a különböző morfológiájú nitrogénnel adalékolt trititanát-anatáz-rutil szerkezetű nanorészecskék tervezett előállítását tettük lehetővé. Tudomásunk szerint ezzel a módszerrel minden eddiginél alacsonyabb hőmérsékleten állítottunk elő nitrogénnel adalékolt TiO₂-t ammóniagáz használatával.

Az ionimplantációs módszerek esetében N₂⁺ bombázással, valamint N₂ és NH₃ plazmával kezeltük mintáink. A bombázásos technikával 1,1, nitrogénplazmával 7,0, ammóniaplazmával pedig 18,6 at.% nitrogént juttattunk a nanocsövekbe. Az első két esetben szubsztitúciós és intersticiális nitrogénpozíciók alakultak ki, az ammónia pedig leginkább a szubsztitúciós N beépülésnek kedvez. Az NH₃ plazma hatására nem módosult a TiONT szerkezete és morfológiája. Ismereteink szerint ilyen nagy mennyiségű szubsztitúciós nitrogént nekünk sikerült először titanát nanocsövekbe juttatni.

A titanát nanocsövek képesek különböző fém nanorészecskéket stabilizálni a felületükön. Ezt kihasználva különböző TiONT/oxiklorid heterostruktúrákat hoztunk létre, melyeket fotoaktivált metilnarancs elszíntelenítési reakciókban teszteltünk.

Csapadékképződési reakcióval ~5 nm-es BiOCl nanorészecskéket immobilizáltunk a TiONT felületén, melyek 400 °C-os hőkezelés hatására közel 10 nm-esre nőttek, miközben kristályszerkezetük megszűnt. A 100:10 atomarányban titánt és bizmutot tartalmazó, 400 °C-on hőkezelt rendszer látható fény besugárzása mellett képes a metilnarancs elszíntelenítésére. A jelenséget hőkezelés hatására az anatáz szerkezetébe épült Bi³⁺ ionok oxigénhibahely stabilizáló hatásával magyaráztuk, melynek során egy új sáv épül ki a TiO₂ tiltott sávjában. Ezen kívül a BiOCl-en adszorbeálódott metilnarancs fotoérzékenyítő hatása is hozzájárulhat a rendszer aktivitásához, mely gerjesztett állapotban elektrondonorként viselkedhet.

Hőkezelés hatására a 100:10 Ti:Bi atomarányú mintából Bi₂Ti₄O₁₁ (700 °C) és Bi₂Ti₂O₇ (8-900 °C) fázis képződik az anatáz és/vagy rutil TiO₂ mellett, míg 100:1 atomarány esetében nem tapasztaltuk bizmut-titanát kialakulását. A titanát nanocsövekből

tehát nem csak Bi ioncserét követő hőkezeléssel, hanem kalcinálás során a szerkezetbe oldódó, hordozott részecskékkel is kialakítható a TiO_2 /bizmut-titanát rendszer.

Szolvotermális szintézissel különböző $\text{TiONT/Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ és $\text{TiO}_2/\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ heterostruktúrákat állítottunk elő. Az antimon-oxikloridok savas, míg az antimon-oxid lúgos kémhatáson keletkeztek. A TiONT felületén 8-11 nm közé eső $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ nanorészecskéket hoztunk létre, míg a TiO_2 -n nem sikerült $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ -ot immobilizálni. XRD vizsgálatok és irodalmi adatok alapján javaslatot tettünk a különböző heterostruktúrák összetételére: TiONT hordozó esetében növekvő pH-val SbOCl vagy $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ (pH = 1-2), $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (pH = 4-5), valamint $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (pH = 8-9), TiO_2 -vel pedig $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (pH = 1-2), $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ vagy $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (pH = 4-5), illetve $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ és $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (pH = 8-9) állítható elő.

A heterostruktúrákat hőkezeléseknek vetettük alá 100-400 °C között, és UV-látható fény besugárzása alatt metilnarancs elszíntelenítési reakciókban vizsgáltuk őket. Kimutattuk, hogy a TiONT hordozós minták festékbontási reakcióinak látszólagos sebességi együtthatói nagyságrenddel nagyobbak a TiO_2 alapú anyagokéhoz képest, amennyiben antimon-oxiklorid található a heterostruktúrában. A jelenség oka a hőkezelések hatására folyamatosan változik mind a hordozó, mind az oxiklorid szerkezete. A bizmuthoz hasonlóan itt is feltételezhető, hogy antimon épül a TiONT vagy TiO_2 szerkezetébe, valamint festékérzékenyítés is elősegítheti a reakciók lejárásodását.

7. SUMMARY

Since the discovery of alkaline hydrothermally synthesized titanate nanotubes (1998), a large body of research work has been published related to this nanostructure. Generally, it can be applied as adsorbent, ion-exchanger or catalyst support. The protonated form of trititanate nanotube (TiONT) can be easily transformed into different kinds of titanium-dioxide, such as anatase and rutile, by heat treatment. Because of this phase transition, there are many comparative studies about TiO_2 and TiONT, especially in the field of heterogeneous catalysis. Several factors affect the thermally induced phase transition of the layered trititanate structure, such as the quality and quantity of interlayer cations, the pH of media, doping by different elements or surface supported nanoparticles, to name a few. Understanding the trititanate– TiO_2 phase transition is important because TiONT easily converts into TiO_2 with high specific surface area, which is favorable in the field of heterogeneous photocatalysis.

In the present doctoral work we deal with the modification of trititanate nanotubes by ion-exchange, doping via thermal and ion implantation methods, or the formation of oxychloride-based heterojunctions. We examined the heat stability of the as-prepared materials to study the changes in their structure and/or morphology. In some cases, samples were tested in photocatalytic model reactions to get information about their potential applicability in light activated reactions.

Our ion-exchange experiments revealed that Bi promotes and Sb inhibits the thermally induced trititanate–anatase phase transition and the collapse of the tubular morphology. Between 600 and 900 °C bismuth segregated as bismuth-titanate nanoparticles with a size of 2.5-3 nm on the surface of TiO_2 . The sample calcined at 900 °C has been identified as a rutile $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ system that is an active photocatalyst in photooxidation reactions of hydrocarbons. Our experiment opened up a new and easy way for the preparation of this heterojunction material. In the case of antimony ion-exchange, we demonstrated by a combined XRD and Raman spectroscopic study that the layered trititanate was stabilized during the formation of B- TiO_2 . This intermediate state inhibits the trititanate–anatase and anatase–rutile phase transitions compared to the pristine nanotubes.

We incorporated substitutional and/or interstitial nitrogen by thermal and ion implantation method into TiONT to prepare different kinds of nitrogen doped titanium–oxides.

In the thermal doping experiment we applied ammonia gas developed in-situ from urea as nitrogen source at 200 °C. We proved that the amount of incorporated interstitial N increases (from 0.11 to 6.6 at%) with the doping time. We also observed that subsequent heat treatments (400–900 °C) yield titanium-oxide nanoparticles with different structure and morphology. Our results were summarized in a phase diagram, which depicts the effect of the doping time and calcination temperature on the structure and morphology of TiONT. This diagram could become a useful tool for the design of various nitrogen-doped titanium-oxide nanoparticles in the future. It is worth noting that no one has succeeded previously in preparing nitrogen doped TiO₂ using ammonia gas at as low a temperature as we have.

We also doped TiONTs by nitrogen using different ion implantation techniques such as N₂⁺ bombardment, N₂ plasma and NH₃ plasma treatment and incorporated 1.1, 7.0 and 18.6 at.% nitrogen into the nanotubes, respectively. The first two methods favor the formation of both substitutional and interstitial nitrogen, whereas the latter type was clearly dominant when using NH₃ plasma. Moreover, NH₃ plasma does not affect the structure and morphology of TiONTs. To the best of our knowledge, we incorporated the highest amount of substitutional N into titanate nanotubes until now.

TiONT is able to immobilize different metal nanoparticles on its surface. Analogously, we prepared TiONT supported oxychloride nanoparticles to form heterojunction nanostructures. The as-prepared materials were tested in photo-activated methyl orange decolorization test reactions.

We successfully immobilized BiOCl nanoparticles measuring ~5 nm on TiONT by precipitation. Upon subsequent heat treatment at 400 °C the nanoparticles grew up to ~10 nm in diameter while losing their crystal structure. At this calcination temperature, the sample with Ti: Bi atomic ratio of 100:10 was able to promote the decolorization of methyl orange solution under visible light irradiation. We attributed this effect to the incorporation of Bi³⁺ into the anatase TiO₂ because cations are known to be able to stabilize oxygen vacancies while a new band forms in the band structure. In addition, methyl orange adsorbed on the BiOCl surface could also contribute to the visible light photocatalytic activity, because in its excited state this dye exhibits photosensitizer behavior by acting as an electron donor.

We demonstrated that the sample with 100:10 Ti:Bi atomic ratio turns into Bi₂Ti₄O₁₁ at 700 °C and then into Bi₂Ti₂O₇ at 8-900 °C accompanied by anatase and/or rutile TiO₂ phase formation. Our results evidence that the TiO₂/bismuth-titanate system can be prepared

by the calcination of both Bi ion-exchanged and BiOCl nanoparticle supported titanate nanotubes.

Different kinds of $\text{TiONT/Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ and $\text{TiO}_2/\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ heterostructures were prepared by solvothermal synthesis. Acidic media favors the formation of antimony-oxychlorides, while alkaline is more appropriate for oxides. In the case of TiONT surface supported nanoparticles with a size of 8-11 nm were successfully synthesized, whereas this was not the case for bulk anatase TiO_2 . By XRD investigation and using literary data we proposed possible structures for the various heterostructures. In the presence of nanotubes, SbOCl or $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ forms at $\text{pH} = 1-2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ or $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ at $\text{pH} = 4-5$ and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ at $\text{pH} = 8-9$. In the case of TiO_2 , $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ forms at $\text{pH} = 1-2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ or $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ at $\text{pH} = 4-5$ and $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ and $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ at $\text{pH} = 8-9$.

The heterostructures underwent heat treatments between 100-400 °C and then they were tested in methyl orange decolorization reactions under UV-Vis light irradiation. We found in the case of antimony oxychloride containing TiONT heterostructures the apparent reaction rates are a decade higher those observable when using TiO_2 based catalysts. We explained this observation with the continuous formation of both titanate and oxychloride structures during the heat treatment. We hypothesize that Sb might be incorporated into the structure of TiONT or TiO_2 similarly to bismuth, and the possibility of dye sensitization can not be ruled out as well.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Doktori munkám elkészítése lehetetlen lett volna, ha nem kapom meg azt a rengeteg segítséget és támogatást, ami alapszakos hallgató koromtól a disszertációm megírásával bezárólag végéig kísért.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy szakdolgozó korom óta támogatott, ajtaja mindig nyitva állt előttem, bármilyen kérdéssel vagy problémával fordultam hozzá.

Köszönöm Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docensnek az összes eddigi közös munkánkban nyújtott rengeteg segítségét, tanácsait és támogatását.

Köszönöm Dr. Haspel Henrik egyetemi tanársegédnek a közös munkát, ami a disszertációm alapjait képző tanulmányok publikálásához vezetett.

Köszönöm Dr. Kiss Jánosnak az eddigi közös munkát, mellyel rengeteget tett hozzá tudományos szemléletem fejlődéséhez.

Köszönöm az MTA-TTK-ból Dr. Bertóti Imrének és Dr. Mohai Miklósnak, hogy műszeres és elméleti irányból hozzájárultak doktori értekezésem színvonalának emeléséhez.

Hálával tartozom Dr. Halász Jánosnak, aki alapszakos hallgató koromtól támogatott és motivált, és aki nélkül biztosan nem kerültem volna az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékre.

Köszönöm továbbá a tanszék összes dolgozójának segítségét és azt a légkört, amiben nekik köszönhetően nap, mint nap dolgozhattam.

Köszönöm szüleimnek, hogy egyetemi tanulmányaim alatt is végig támogattak, valamint köszönöm páromnak, Kamillának, hogy kitartott mellettem a disszertációm elkészüléséhez vezető rögös úton. Nélkületek nem sikerült volna!

IRODALOMJEGYZÉK

1. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, *14* (12), 3160-3163.
2. Chen, Q.; Du, G. H.; Zhang, S.; Peng, L.-M., The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58* (4), 587-593.
3. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T., Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letters* **2003**, *380* (5), 577-582.
4. Szieberth, D.; Ferrari, A. M.; D'Arco, P.; Orlando, R., Ab initio modeling of trititanate nanotubes. *Nanoscale* **2011**, *3* (3), 1113-1119.
5. Kukovecz, Á.; Kordás, K.; Kiss, J.; Kónya, Z., Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires. *Surface Science Reports* **2016**, *71* (3), 473-546.
6. Zhu, H. Y.; Lan, Y.; Gao, X. P.; Ringer, S. P.; Zheng, Z. F.; Song, D. Y.; Zhao, J. C., Phase Transition between Nanostructures of Titanate and Titanium Dioxides via Simple Wet-Chemical Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (18), 6730-6736.
7. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., Stability of Aqueous Suspensions of Titanate Nanotubes. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (5), 1124-1129.
8. Kolen'ko, Y. V.; Kovnir, K. A.; Gavrilov, A. I.; Garshev, A. V.; Frantti, J.; Lebedev, O. I.; Churagulov, B. R.; Van Tendeloo, G.; Yoshimura, M., Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (9), 4030-4038.
9. Edison, M., Jr.; Jardim, P. M.; Bojan, A. M.; Fernando, C. R.; Marco, A. S. d. A.; José, L. Z.; Antonio, S. A., Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO₂ - B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials. *Nanotechnology* **2007**, *18* (49), 495710.
10. Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R., Synthesis of titanate, TiO₂ (B), and anatase TiO₂ nanofibers from natural rutile sand. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178* (10), 3110-3116.
11. Qamar, M.; Yoon, C. R.; Oh, H. J.; Kim, D. H.; Jho, J. H.; Lee, K. S.; Lee, W. J.; Lee, H. G.; Kim, S. J., Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes. *Nanotechnology* **2006**, *17* (24), 5922.
12. Bavykin, D. V.; Walsh, F. C., *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry: 2010; p 154.
13. Li, J.; Tang, Z.; Zhang, Z., Controllable formation and electrochemical properties of one-dimensional nanostructured spinel Li₄Ti₅O₁₂. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7* (9), 894-899.
14. Wang, R. H.; Chen, Q.; Wang, B. L.; Zhang, S.; Peng, L.-M., Strain-induced formation of K₂Ti₆O₁₃ nanowires via ion exchange. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (13), 133101.
15. Yang, D.; Zheng, Z.; Yuan, Y.; Liu, H.; Wacławik, E. R.; Ke, X.; Xie, M.; Zhu, H., Sorption induced structural deformation of sodium hexa-titanate nanofibers and their ability to selectively trap radioactive Ra(II) ions from water. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (6), 1271-1277.
16. Kim, S.-J.; Yun, Y.-U.; Oh, H.-J.; Hong, S. H.; Roberts, C. A.; Routray, K.; Wachs, I. E., Characterization of Hydrothermally Prepared Titanate Nanotube Powders by Ambient and In Situ Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (1), 130-135.
17. Morgado, E.; de Abreu, M. A. S.; Pravia, O. R. C.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F. C.; Araújo, A. S., A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences* **2006**, *8* (8), 888-900.

18. Morgado, E.; de Abreu, M. A. S.; Moure, G. T.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Araujo, A. S., Effects of thermal treatment of nanostructured trititanates on their crystallographic and textural properties. *Materials Research Bulletin* **2007**, *42* (9), 1748-1760.
19. Armstrong, G.; Armstrong, A. R.; Canales, J.; Bruce, P. G., Nanotubes with the TiO₂-B structure. *Chemical Communications* **2005**, (19), 2454-2456.
20. Valeria, C. F.; Christian, F. A. N.; Oviedo, M. B.; Franco, P. B.; Fabiana, Y. O.; Cristián, G. S., A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25* (11), 115304.
21. Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C., Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* **2011**, *46* (4), 855-874.
22. Dubrovinskaia, N. A.; Dubrovinsky, L. S.; Ahuja, R.; Prokopenko, V. B.; Dmitriev, V.; Weber, H. P.; Osorio-Guillen, J. M.; Johansson, B., Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO₂ Polymorph. *Physical Review Letters* **2001**, *87* (27), 275501.
23. McFarland, E. W.; Metiu, H., Catalysis by Doped Oxides. *Chemical Reviews* **2013**, *113* (6), 4391-4427.
24. Franch, M. I.; Peral, J.; Domènech, X.; Ayllón, J. A., Aluminium(iii) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO₂ deactivation during salicylic acid photodegradation. *Chemical Communications* **2005**, (14), 1851-1853.
25. Shannon, R. D.; Pask, J. A., Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation. *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48* (8), 391-398.
26. Vargas, S.; Arroyo, R.; Haro, E.; Rodríguez, R., Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method. *Journal of Materials Research* **2011**, *14* (10), 3932-3937.
27. Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; MacKenzie, K. J. D., Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84* (7), 1591-1596.
28. Yang, Y.; Li, X.-j.; Chen, J.-t.; Wang, L.-y., Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163* (3), 517-522.
29. Yang, J.; Huang, Y. X.; Ferreira, J. M. F., Inhibitory effect of alumina additive on the titania phase transformation of a sol-gel-derived powder. *Journal of Materials Science Letters* **1997**, *16* (23), 1933-1935.
30. Chen, C. H.; Kelder, E. M.; Schoonman, J., Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO₂ thin films. *Thin Solid Films* **1999**, *342* (1), 35-41.
31. Yang, J.; Ferreira, J. M. F., Inhibitory effect of the Al₂O₃-SiO₂ mixed additives on the anatase-rutile phase transformation. *Materials Letters* **1998**, *36* (5), 320-324.
32. Batzill, M.; Morales, E. H.; Diebold, U., Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase. *Physical Review Letters* **2006**, *96* (2), 026103.
33. Ihara, T.; Miyoshi, M.; Iriyama, Y.; Matsumoto, O.; Sugihara, S., Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *42* (4), 403-409.
34. Yu, J. C.; Yu, H.; Jiang, Z.; Zhang, Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chemistry of Materials* **2002**, *14* (9), 3808-3816.
35. Renz, C., Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helvetica Chimica Acta* **1921**, *4* (1), 961-968.
36. Baur, E.; Perret, A., Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd. *Helvetica Chimica Acta* **1924**, *7* (1), 910-915.
37. Goodeve, C. F.; Kitchener, J. A., Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society* **1938**, *34* (0), 570-579.

38. Jacobsen, A. E., Titanium Dioxide Pigments: Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking. *Industrial & Engineering Chemistry* **1949**, *41* (3), 523-526.
39. Markham, M. C.; Hannan, M. C.; Evans, S. W., Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (3), 820-823.
40. Markham, M. C.; Hannan, M. C.; Paternostro, R. M.; Rose, C. B., Oxidation of Alcohols Catalyzed by Zinc Oxide and Light. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (20), 5394-5397.
41. Stephens, R. E.; Ke, B.; Trivich, D., The Efficiencies of Some Solids as Catalysts for the Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59* (9), 966-969.
42. Calvert, J. G.; Theurer, K.; Rankin, G. T.; MacNevin, W. M., A Study of the Mechanism of the Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (9), 2575-2578.
43. Terenin, A.; Solonitzin, Y., Action of light on the gas adsorption by solids. *Discussions of the Faraday Society* **1959**, *28* (0), 28-35.
44. Filimonov, V. N., Photocatalytic oxidation of gaseous isopropanol on ZnO + TiO₂. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1964**, *154* (4).
45. McIntock, I. S.; Ritchie, M., Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61* (0), 1007-1016.
46. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **1999**, *53* (1), 51-59.
47. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **2009**, *147* (1), 1-59.
48. Fujishima, A.; Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37.
49. Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X., Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (15), 5234-5244.
50. Bunsho, O., Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters* **2008**, *37* (3), 216-229.
51. Ohtani, B., Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2010**, *11* (4), 157-178.
52. Ola, O.; Maroto-Valer, M. M., Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *24*, 16-42.
53. Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.; McEvoy, S., Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* **1999**, *1* (4), 439-458.
54. Takanabe, K., Solar Water Splitting Using Semiconductor Photocatalyst Powders. In *Solar Energy for Fuels*, Tüysüz, H.; Chan, C. K., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 73-103.
55. Henderson, M. A., A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* **2011**, *66* (6), 185-297.
56. Cho, E.; Han, S.; Ahn, H.-S.; Lee, K.-R.; Kim, S. K.; Hwang, C. S., First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x}. *Physical Review B* **2006**, *73* (19), 193202.
57. Na-Phattalung, S.; Smith, M. F.; Kim, K.; Du, M.-H.; Wei, S.-H.; Zhang, S. B.; Limpijumngong, S., First-principles study of native defects in anatase TiO₂. *Physical Review B* **2006**, *73* (12), 125205.

58. Khomenko, V. M.; Langer, K.; Rager, H.; Fett, A., Electronic absorption by Ti^{3+} ions and electron delocalization in synthetic blue rutile. *Physics and Chemistry of Minerals* **1998**, *25* (5), 338-346.
59. Komaguchi, K.; Maruoka, T.; Nakano, H.; Imae, I.; Ooyama, Y.; Harima, Y., Electron-Transfer Reaction of Oxygen Species on TiO_2 Nanoparticles Induced by Sub-band-gap Illumination. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (2), 1240-1245.
60. Martyanov, I. N.; Uma, S.; Rodrigues, S.; Klabunde, K. J., Structural defects cause TiO_2 -based photocatalysts to be active in visible light. *Chemical Communications* **2004**, (21), 2476-2477.
61. Justicia, I.; Ordejón, P.; Canto, G.; Mozos, J. L.; Fraxedas, J.; Battiston, G. A.; Gerbasi, R.; Figueras, A., Designed Self-Doped Titanium Oxide Thin Films for Efficient Visible-Light Photocatalysis. *Advanced Materials* **2002**, *14* (19), 1399-1402.
62. Justicia, I.; Garcia, G.; Battiston, G. A.; Gerbasi, R.; Ager, F.; Guerra, M.; Caixach, J.; Pardo, J. A.; Rivera, J.; Figueras, A., Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (23), 4605-4608.
63. Erjavec, B.; Tišler, T.; Tchernychova, E.; Plahuta, M.; Pintar, A., Self-Doped Cu-Deposited Titania Nanotubes as Efficient Visible Light Photocatalyst. *Catalysis Letters* **2017**, *147* (7), 1686-1695.
64. Ambrus, Z.; Balázs, N.; Alapi, T.; Wittmann, G.; Sipos, P.; Dombi, A.; Mogyorósi, K., Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO_2 prepared from TiCl_3 . *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *81* (1), 27-37.
65. Xiao, L.; Zhang, J.; Cong, Y.; Tian, B.; Chen, F.; Anpo, M., Synergistic effects of doped Fe^{3+} and deposited Au on improving the photocatalytic activity of TiO_2 . *Catalysis Letters* **2006**, *111* (3), 207-211.
66. Iino, K.; Kitano, M.; Takeuchi, M.; Matsuoka, M.; Anpo, M., Design and development of second-generation titanium oxide photocatalyst materials operating under visible light irradiation by applying advanced ion-engineering techniques. *Current Applied Physics* **2006**, *6* (6), 982-986.
67. Ikeda, T.; Nomoto, T.; Eda, K.; Mizutani, Y.; Kato, H.; Kudo, A.; Onishi, H., Photoinduced Dynamics of TiO_2 Doped with Cr and Sb. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (4), 1167-1173.
68. Zhou, J.; Takeuchi, M.; Zhao, X. S.; Ray, A. K.; Anpo, M., Photocatalytic Decomposition of Formic Acid Under Visible Light Irradiation Over V-ion-implanted TiO_2 Thin Film Photocatalysts Prepared on Quartz Substrate by Ionized Cluster Beam (ICB) Deposition Method. *Catalysis Letters* **2006**, *106* (1), 67-70.
69. Klosek, S.; Raftery, D., Visible Light Driven V-Doped TiO_2 Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (14), 2815-2819.
70. Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. R., Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photoreactivity of TiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (2), 783-792.
71. Kurita, D.; Ohta, S.; Sugiura, K.; Ohta, H.; Koumoto, K., Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO_2 epitaxial films at high temperatures. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100* (9), 096105.
72. Mattsson, A.; Leideborg, M.; Larsson, K.; Westin, G.; Österlund, L., Adsorption and Solar Light Decomposition of Acetone on Anatase TiO_2 and Niobium Doped TiO_2 Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (3), 1210-1220.
73. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K., Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on band calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2002**, *63* (10), 1909-1920.
74. Zhu, J.; Deng, Z.; Chen, F.; Zhang, J.; Chen, H.; Anpo, M.; Huang, J.; Zhang, L., Hydrothermal doping method for preparation of Cr^{3+} - TiO_2 photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr^{3+} . *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62* (3), 329-335.

75. Salmi, M.; Tkachenko, N.; Lamminmäki, R.-J.; Karvinen, S.; Vehmanen, V.; Lemmetyinen, H., Femtosecond to nanosecond spectroscopy of transition metal-doped TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2005**, 175 (1), 8-14.
76. Gracia, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A.; Gonzalez-Elipe, A. R., Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties of Mⁿ⁺-TiO₂ Model Thin Film Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (45), 17466-17476.
77. Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (51), 13669-13679.
78. Sun, X.; Li, Y., Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9 (10), 2229-2238.
79. Mahmoud, M. S.; Ahmed, E.; Farghali, A. A.; Zaki, A. H.; Barakat, N. A. M., Synthesis of Fe/Co-doped titanate nanotube as redox catalyst for photon-induced water splitting. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, 217, 125-132.
80. Byun, J. M.; Choi, H. R.; Kim, Y. D.; Sekino, T.; Kim, S. H., Photocatalytic activity under UV/Visible light range of Nb-doped titanate nanostructures synthesized with Nb oxide. *Applied Surface Science* **2017**, 415, 126-131.
81. El Rouby, W. M. A., Selective adsorption and degradation of organic pollutants over Au decorated Co doped titanate nanotubes under simulated solar light irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, 88, 201-214.
82. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y., Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* **2001**, 293 (5528), 269-271.
83. Sato, S., Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region. *Chemical Physics Letters* **1986**, 123 (1), 126-128.
84. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Yamamoto, S.; Miyashita, A.; Tanaka, S.; Sumita, T.; Asai, K., Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (9), 5156-5160.
85. Teruhisa, O.; Takahiro, M.; Michio, M., Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light. *Chemistry Letters* **2003**, 32 (4), 364-365.
86. Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B., Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. *Science* **2002**, 297 (5590), 2243-2245.
87. Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J., Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters* **2006**, 6 (1), 24-28.
88. Li, L.; Yang, Y.; Liu, X.; Fan, R.; Shi, Y.; Li, S.; Zhang, L.; Fan, X.; Tang, P.; Xu, R.; Zhang, W.; Wang, Y.; Ma, L., A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB. *Applied Surface Science* **2013**, 265, 36-40.
89. Grabowska, E.; Zaleska, A.; Sobczak, J. W.; Gazda, M.; Hupka, J., Boron-doped TiO₂: Characteristics and photoactivity under visible light. *Procedia Chemistry* **2009**, 1 (2), 1553-1559.
90. Gopal, N. O.; Lo, H.-H.; Ke, T.-F.; Lee, C.-H.; Chou, C.-C.; Wu, J.-D.; Sheu, S.-C.; Ke, S.-C., Visible Light Active Phosphorus-Doped TiO₂ Nanoparticles: An EPR Evidence for the Enhanced Charge Separation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (30), 16191-16197.
91. Lv, Y.; Yu, L.; Huang, H.; Liu, H.; Feng, Y., Preparation, characterization of P-doped TiO₂ nanoparticles and their excellent photocatalytic properties under the solar light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 488 (1), 314-319.
92. Wu, G.; Chen, A., Direct growth of F-doped TiO₂ particulate thin films with high photocatalytic activity for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, 195 (1), 47-53.

93. Dozzi, M. V.; D'Andrea, C.; Ohtani, B.; Valentini, G.; Selli, E., Fluorine-Doped TiO₂ Materials: Photocatalytic Activity vs Time-Resolved Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (48), 25586-25595.
94. Qiu, X.; Burda, C., Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles. *Chemical Physics* **2007**, *339* (1), 1-10.
95. Inagaki, M.; Toyoda, M.; Soneda, Y.; Morishita, T., Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon* **2018**, *132*, 104-140.
96. Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K., Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (23), 5483-5486.
97. Nakamura, R.; Tanaka, T.; Nakato, Y., Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (30), 10617-10620.
98. Serpone, N., Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (48), 24287-24293.
99. Ansari, S. A.; Khan, M. M.; Ansari, M. O.; Cho, M. H., Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40* (4), 3000-3009.
100. Tachikawa, T.; Takai, Y.; Tojo, S.; Fujitsuka, M.; Irie, H.; Hashimoto, K.; Majima, T., Visible Light-Induced Degradation of Ethylene Glycol on Nitrogen-Doped TiO₂ Powders. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (26), 13158-13165.
101. Livraghi, S.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Selloni, A.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G., Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (49), 15666-15671.
102. Gai, L.; Duan, X.; Jiang, H.; Mei, Q.; Zhou, G.; Tian, Y.; Liu, H., One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO₂ nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* **2012**, *14* (22), 7662-7671.
103. Zhou, X.; Lu, J.; Jiang, J.; Li, X.; Lu, M.; Yuan, G.; Wang, Z.; Zheng, M.; Seo, H. J., Simple fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanorods with the enhanced visible light photocatalytic activity. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9* (1), 34.
104. Yang, G.; Jiang, Z.; Shi, H.; Xiao, T.; Yan, Z., Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (25), 5301-5309.
105. Wang, J.; Fan, C.; Ren, Z.; Fu, X.; Qian, G.; Wang, Z., N-doped TiO₂/C nanocomposites and N-doped TiO₂ synthesised at different thermal treatment temperatures with the same hydrothermal precursor. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (36), 13783-13791.
106. Vaiano, V.; Sacco, O.; Sannino, D.; Ciambelli, P., Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *170-171*, 153-161.
107. Wang, X.; Zhang, K.; Guo, X.; Shen, G.; Xiang, J., Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ loaded onto activated carbon fiber with enhanced visible-light photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38* (12), 6139-6146.
108. Mohamed, M. A.; Salleh, W. N. W.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; Abd Mutalib, M.; Jamil, S. M., Incorporation of N-doped TiO₂ nanorods in regenerated cellulose thin films fabricated from recycled newspaper as a green portable photocatalyst. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *133*, 429-437.
109. Fang, X.; Zhang, Z.; Chen, Q.; Ji, H.; Gao, X., Dependence of nitrogen doping on TiO₂ precursor annealed under NH₃ flow. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, *180* (4), 1325-1332.
110. Chen, X.; Burda, C., The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (15), 5018-5019.

111. Diwald, O.; Thompson, T. L.; Zubkov, T.; Walck, S. D.; Yates, J. T., Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO₂(110) in Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (19), 6004-6008.
112. Beranek, R.; Kisch, H., Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2008**, *7* (1), 40-48.
113. Halasi, G.; Schubert, G.; Solymosi, F., Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO₂ modified by N and promoted by metals. *Journal of Catalysis* **2012**, *294*, 199-206.
114. Halasi, G.; Schubert, G.; Solymosi, F., Photodecomposition of Formic Acid on N-Doped and Metal-Promoted TiO₂ Production of CO-Free H₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (29), 15396-15405.
115. Dong, P.; Wang, Y.; Liu, B.; Guo, L.; Huang, Y.; Yin, S., Photocatalytic Activity of (B, N)-Codoped Titanate Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95* (1), 82-84.
116. Chang, J.-C.; Tsai, W.-J.; Chiu, T.-C.; Liu, C.-W.; Chao, J.-H.; Lin, C.-H., Chemistry in a confined space: characterization of nitrogen-doped titanium oxide nanotubes produced by calcining ammonium trititanate nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (12), 4605-4614.
117. Souza, J. S.; Krambrock, K.; Pinheiro, M. V. B.; Ando, R. A.; Guha, S.; Alves, W. A., Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *394*, 48-56.
118. Bertóti, I., Nitrogen modified metal oxide surfaces. *Catalysis Today* **2012**, *181* (1), 95-101.
119. Yamada, K.; Nakamura, H.; Matsushima, S.; Yamane, H.; Haishi, T.; Ohira, K.; Kumada, K., Preparation of N-doped TiO₂ particles by plasma surface modification. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9* (5), 788-793.
120. Buchholcz, B.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z., Low-temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. *CrystEngComm* **2014**, *16* (32), 7486-7492.
121. Buchholcz, B.; Plank, K.; Mohai, M.; Kukovecz, Á.; Kiss, J.; Bertóti, I.; Kónya, Z., Morphology Conserving High Efficiency Nitrogen Doping of Titanate Nanotubes by NH₃ Plasma. *Topics in Catalysis* **2018**, *61* (12), 1263-1273.
122. Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J., Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (3), 731-759.
123. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A., A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90* (14), 2011-2075.
124. Zhang, C.; Antonietti, M.; Feller, T.-P., Blood Ties: Co₃O₄ Decorated Blood Derived Carbon as a Superior Bifunctional Electrocatalyst. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (48), 7655-7665.
125. Kim, H.-J.; Lee, J.-H., Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *192*, 607-627.
126. Bai, S.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Xiong, Y., Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (10), 2893-2939.
127. Liu, Y.; Liu, S.; Wu, T.; Lin, H.; Zhang, X., Facile preparation of flower-like Bi₂WO₆/CdS heterostructured photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, *83* (2), 315-323.
128. Győri, Z.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á., Visible light activation photocatalytic performance of PbSe quantum dot sensitized TiO₂ Nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *179*, 583-588.
129. Payan, A.; Fattahi, M.; Jorfi, S.; Roozbehani, B.; Payan, S., Synthesis and characterization of titanate nanotube/single-walled carbon nanotube (TNT/SWCNT) porous nanocomposite

- and its photocatalytic activity on 4-chlorophenol degradation under UV and solar irradiation. *Applied Surface Science* **2018**, *434*, 336-350.
130. Hodos, M.; Horváth, E.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **2004**, *399* (4), 512-515.
 131. An, Y.; Li, Z.; Shen, J., Enhanced visible light response of CuO nanoparticle-modified sodium titanate nanotube heterojunction thin films. *Materials Letters* **2012**, *74*, 65-67.
 132. Madarász, D.; Pótári, G.; Sápi, A.; László, B.; Csudai, C.; Oszkó, A.; Kukovecz, Á.; Erdőhelyi, A.; Kónya, Z.; Kiss, J., Metal loading determines the stabilization pathway for Co²⁺ in titanate nanowires: ion exchange vs. cluster formation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (38), 15917-15925.
 133. Pótári, G.; Madarász, D.; Nagy, L.; László, B.; Sápi, A.; Oszkó, A.; Kukovecz, A.; Erdőhelyi, A.; Kónya, Z.; Kiss, J., Rh-Induced Support Transformation Phenomena in Titanate Nanowire and Nanotube Catalysts. *Langmuir* **2013**, *29* (9), 3061-3072.
 134. László, B.; Baán, K.; Ferencz, Z.; Galbács, G.; Oszkó, A.; Kónya, Z.; Kiss, J.; Erdőhelyi, A., Gold Size Effect in the Thermal-Induced Reaction of CO₂ and H₂ on Titania- and Titanate Nanotube-Supported Gold Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2019**, *19* (1), 470-477.
 135. Zhang, K.-L.; Liu, C.-M.; Huang, F.-Q.; Zheng, C.; Wang, W.-D., Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *68* (3), 125-129.
 136. Cheng, H.; Huang, B.; Dai, Y., Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 2009-2026.
 137. Garg, S.; Yadav, M.; Chandra, A.; Hernadi, K., A Review on BiOX (X= Cl, Br and I) Nano-/Microstructures for Their Photocatalytic Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2019**, *19* (1), 280-294.
 138. Cai, Y.; Wang, P.; Ye, Y.; Liu, J.; Tian, Z.; Liu, Y.; Liang, C., Grafting BiOCl nanosheets onto TiO₂ tubular arrays to form a hierarchical structure with improved photocatalytic performance. *RSC Advances* **2013**, *3* (41), 19064-19069.
 139. Li, L.; Zhang, M.; Liu, Y.; Zhang, X., Hierarchical assembly of BiOCl nanosheets onto bicrystalline TiO₂ nanofiber: Enhanced photocatalytic activity based on photoinduced interfacial charge transfer. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *435*, 26-33.
 140. Fan, W.-Q.; Yu, X.-Q.; Song, S.-Y.; Bai, H.-Y.; Zhang, C.; Yan, D.; Liu, C.-B.; Wang, Q.; Shi, W.-D., Fabrication of TiO₂-BiOCl double-layer nanostructure arrays for photoelectrochemical water splitting. *CrystEngComm* **2014**, *16* (5), 820-825.
 141. Guerrero, M.; Altube, A.; García-Lecina, E.; Rossinyol, E.; Baró, M. D.; Pellicer, E.; Sort, J., Facile in Situ Synthesis of BiOCl Nanoplates Stacked to Highly Porous TiO₂: A Synergistic Combination for Environmental Remediation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (16), 13994-14000.
 142. Sun, D.; Li, J.; He, L.; Zhao, B.; Wang, T.; Li, R.; Yin, S.; Feng, Z.; Sato, T., Facile solvothermal synthesis of BiOCl-TiO₂ heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* **2014**, *16* (32), 7564-7574.
 143. Duo, F.; Wang, Y.; Fan, C.; Mao, X.; Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, J., Low temperature one-step synthesis of rutile TiO₂/BiOCl composites with enhanced photocatalytic activity. *Materials Characterization* **2015**, *99*, 8-16.
 144. Wang, K.; Shao, C.; Li, X.; Zhang, X.; Lu, N.; Miao, F.; Liu, Y., Hierarchical heterostructures of p-type BiOCl nanosheets on electrospun n-type TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Communications* **2015**, *67*, 6-10.
 145. Luo, S.; Tang, C.; Huang, Z.; Liu, C.; Chen, J.; Fang, M., Effect of different Bi/Ti molar ratios on visible-light photocatalytic activity of BiOI/TiO₂ heterostructured nanofibers. *Ceramics International* **2016**, *42* (14), 15780-15786.

146. Li, W.; Tian, Y.; Li, H.; Zhao, C.; Zhang, B.; Zhang, H.; Geng, W.; Zhang, Q., Novel BiOCl/TiO₂ hierarchical composites: Synthesis, characterization and application on photocatalysis. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *516*, 81-89.
147. Fu, R.; Zeng, X.; Ma, L.; Gao, S.; Wang, Q.; Wang, Z.; Huang, B.; Dai, Y.; Lu, J., Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activities of reduced TiO_{2-x}/BiOCl heterojunctions. *Journal of Power Sources* **2016**, *312*, 12-22.
148. Buchholcz, B.; Haspel, H.; Oszkó, A.; Kukovecz, A.; Kónya, Z., Titania nanotube stabilized BiOCl nanoparticles in visible-light photocatalysis. *RSC Advances* **2017**, *7* (27), 16410-16422.
149. Bogdanova, V. V.; Fedeev, S. S.; Lesnikovich, A. I.; Klimovtsova, I. A.; Sviridov, V. V., The formation of antimony oxychloride in flame retardant mixtures and its influence on flame retardant efficiency. *Polymer Degradation and Stability* **1985**, *11* (3), 205-210.
150. Li, P.; Shu, J.; Shao, L.; Lin, X.; Wu, K.; Shui, M.; Wang, D.; Long, N.; Ren, Y., Comparison of morphology and electrochemical behavior between PbSbO₂Cl and PbCl₂/Sb₄O₅Cl₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *731*, 128-132.
151. Lin, Y.; Feng, W.; Li, Z.; Xu, T.; Fei, H., Facile synthesis of phase-pure Sb₈O₁₁Cl₂ microrods as anode materials for sodium-ion batteries with high capacity. *Ionics* **2017**, *23* (11), 3197-3202.
152. Lakshmi, K. P.; Janas, K. J.; Shaijumon, M. M., Antimony oxychloride/graphene aerogel composite as anode material for sodium and lithium ion batteries. *Carbon* **2018**, *131*, 86-93.
153. Jiang, Q.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Gu, S.; Liu, Y.; Wu, Z.; Zeng, G., A facile hydrothermal method to synthesize Sb₂S₃/Sb₄O₅Cl₂ composites with three-dimensional spherical structures. *RSC Advances* **2015**, *5* (65), 53019-53024.
154. Liu, Y.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Gu, S.; Jiang, Q.; Wu, Z.; Jiang, L.; Wu, Y.; Zeng, G., Novel visible light-induced g-C₃N₄-Sb₂S₃/Sb₄O₅Cl₂ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *Catalysis Communications* **2015**, *70*, 17-20.
155. Yang, L.; Huang, J.; Cao, L.; Shi, L.; Yu, Q.; Kong, X.; Jie, Y., pH-regulated template-free assembly of Sb₄O₅Cl₂ hollow microsphere crystallites with self-narrowed bandgap and optimized photocatalytic performance. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 27765.
156. Buchholcz, B.; Haspel, H.; Boldizsár, T.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z., pH-regulated antimony oxychloride nanoparticle formation on titanium oxide nanostructures: a photocatalytically active heterojunction. *CrystEngComm* **2017**, *19* (10), 1408-1416.
157. Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39* (1), 75-90.
158. Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *77* (1), 65-82.
159. Fu, H.; Pan, C.; Yao, W.; Zhu, Y., Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (47), 22432-22439.
160. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31* (2), 145-157.
161. Yan, X.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Abe, R.; Ohtani, B., Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chemical Physics Letters* **2006**, *429* (4), 606-610.
162. Grätzel, M., Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, *4* (2), 145-153.
163. Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R. N.; Idriss, H.; Nadeem, M. A., Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Advances* **2014**, *4* (70), 37003-37026.

164. Zhao, H.; Zhang, Y.; Li, G.; Tian, F.; Tang, H.; Chen, R., Rhodamine B-sensitized BiOCl hierarchical nanostructure for methyl orange photodegradation. *RSC Advances* **2016**, *6* (10), 7772-7779.
165. Bae, S.; Kim, S.; Lee, S.; Choi, W., Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations. *Catalysis Today* **2014**, *224*, 21-28.
166. Cesano, F.; Cravanzola, S.; Rahman, M.; Scarano, D., Interplay between Fe-Titanate Nanotube Fragmentation and Catalytic Decomposition of C₂H₄: Formation of C/TiO₂ Hybrid Interfaces. *Inorganics* **2018**, *6* (2), 55.
167. Wang, M.; Song, G.; Li, J.; Miao, L.; Zhang, B., Direct hydrothermal synthesis and magnetic property of titanate nanotubes doped magnetic metal ions. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* **2008**, *15* (5), 644-648.
168. Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Li, Z.; Cao, X., Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (26), 10978-10988.
169. Zhang, H.; Banfield, J. F., Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (15), 3481-3487.
170. Kidchob, T.; Malfatti, L.; Marongiu, D.; Enzo, S.; Innocenzi, P., Sol-Gel Processing of Bi₂Ti₂O₇ and Bi₂Ti₄O₁₁ Films with Photocatalytic Activity. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93* (9), 2897-2902.
171. Cody, C. A.; DiCarlo, L.; Darlington, R. K., Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorganic Chemistry* **1979**, *18* (6), 1572-1576.
172. Čerič, B.; Bukovec, P., Thermal decomposition of the mixture of antimony(III) oxide and tin(II) chloride. *Thermochimica Acta* **1992**, *195*, 73-84.
173. Hu, Y.; Cao, Y.; Wang, P.; Li, D.; Chen, W.; He, Y.; Fu, X.; Shao, Y.; Zheng, Y., A new perspective for effect of Bi on the photocatalytic activity of Bi-doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 294-303.
174. Liu, Y.; Wang, Z.; Wang, W.; Huang, W., Engineering highly active TiO₂ photocatalysts via the surface-phase junction strategy employing a titanate nanotube precursor. *Journal of Catalysis* **2014**, *310*, 16-23.
175. Kim, G.-S.; Kim, Y.-S.; Seo, H.-K.; Shin, H.-S., Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2006**, *23* (6), 1037-1045.
176. Viana, B. C.; Ferreira, O. P.; Filho, A. G. S.; Hidalgo, A. A.; Filho, J. M.; Alves, O. L., Alkali metal intercalated titanate nanotubes: A vibrational spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy* **2011**, *55* (2), 183-187.
177. Jokisaari, J. R.; Bayerl, D.; Zhang, K.; Xie, L.; Nie, Y.; Schlom, D. G.; Kioupakis, E.; Graham, G. W.; Pan, X., Polarization-Dependent Raman Spectroscopy of Epitaxial TiO₂ (B) Thin Films. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (23), 7896-7902.
178. Pitna Laskova, B.; Kavan, L.; Zukalova, M.; Mocek, K.; Frank, O., In situ Raman spectroelectrochemistry as a useful tool for detection of TiO₂ (anatase) impurities in TiO₂ (B) and TiO₂ (rutile). *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2016**, *147* (5), 951-959.
179. Meng, J.; Zou, G.; Zhao, Y.; Cui, Q.; Li, D., Pressure induced soft mode phase transition in Bi₂Ti₄O₁₁ by Raman scattering. *Physics Letters A* **1992**, *163* (1), 135-138.
180. Penn, R. L.; Banfield, J. F., Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63* (10), 1549-1557.
181. Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W., Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (20), 6352-6353.

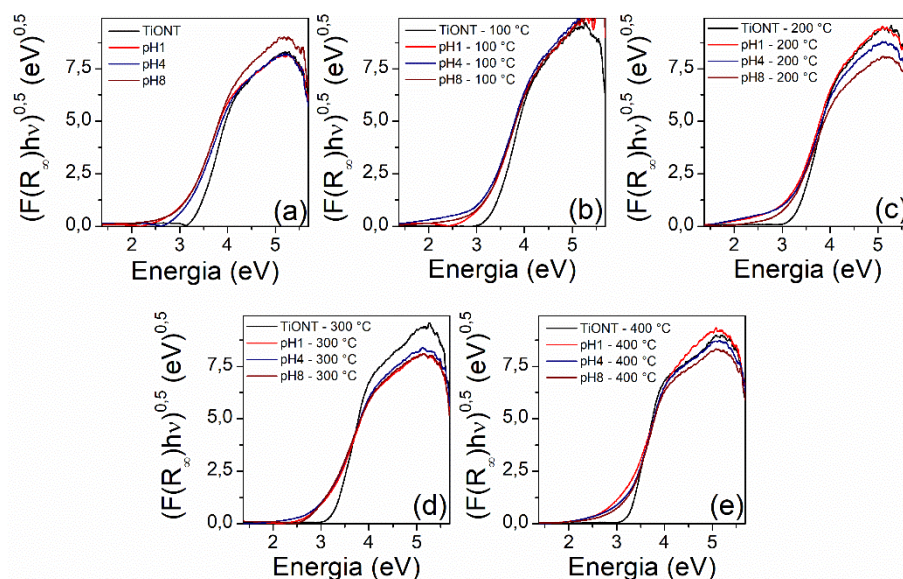
182. Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Zhi, M.; Li, M.; Wu, N., Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (34), 12290-12297.
183. Chen, C.; Bai, H.; Chang, C., Effect of Plasma Processing Gas Composition on the Nitrogen-Doping Status and Visible Light Photocatalysis of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (42), 15228-15235.
184. Meroni, D.; Lo Presti, L.; Di Liberto, G.; Ceotto, M.; Acres, R. G.; Prince, K. C.; Bellani, R.; Soliveri, G.; Ardizzone, S., A Close Look at the Structure of the TiO₂-APTES Interface in Hybrid Nanomaterials and Its Degradation Pathway: An Experimental and Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (1), 430-440.
185. Lynch, J.; Giannini, C.; Cooper, J. K.; Loiudice, A.; Sharp, I. D.; Buonsanti, R., Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO₂ Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (13), 7443-7452.
186. Bellardita, M.; Addamo, M.; Di Paola, A.; Palmisano, L.; Venezia, A. M., Preparation of N-doped TiO₂: characterization and photocatalytic performance under UV and visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (20), 4084-4093.
187. Kim, H. J.; Bae, I.-S.; Cho, S.-J.; Boo, J.-H.; Lee, B.-C.; Heo, J.; Chung, I.; Hong, B., Synthesis and characteristics of NH₂-functionalized polymer films to align and immobilize DNA molecules. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7* (1), 30.
188. Szirmai, P.; Horváth, E.; Náfrádi, B.; Micković, Z.; Smajda, R.; Djokić, D. M.; Schenk, K.; Forró, L.; Magrez, A., Synthesis of Homogeneous Manganese-Doped Titanium Oxide Nanotubes from Titanate Precursors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (1), 697-702.
189. Cox, E. P., A Method of Assigning Numerical and Percentage Values to the Degree of Roundness of Sand Grains. *Journal of Paleontology* **1927**, *1* (3), 179-183.
190. Alshibli Khalid, A.; Alsaleh Mustafa, I., Characterizing Surface Roughness and Shape of Sands Using Digital Microscopy. *Journal of Computing in Civil Engineering* **2004**, *18* (1), 36-45.
191. Kukovecz, Á.; Hodos, M.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **2005**, *411* (4), 445-449.
192. Horváth, E.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Hydrothermal Conversion of Self-Assembled Titanate Nanotubes into Nanowires in a Revolving Autoclave. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (4), 927-931.
193. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **1939**, *56* (10), 978-982.
194. Höchst, H.; Bringans, R. D.; Steiner, P.; Wolf, T., Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN. *Physical Review B* **1982**, *25* (12), 7183-7191.
195. Bertóti, I.; Mohai, M.; Sullivan, J. L.; Saied, S. O., Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment. *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21* (6-7), 467-473.
196. Lin, J.; Ma, D.; Li, Y.; Zhang, P.; Mi, H.; Deng, L.; Sun, L.; Ren, X., In situ nitrogen doping of TiO₂ by plasma enhanced atomic layer deposition for enhanced sodium storage performance. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (38), 13101-13107.
197. Chen, C.; Bai, H.; Chang, S.-m.; Chang, C.; Den, W., Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources. *Journal of Nanoparticle Research* **2007**, *9* (3), 365-375.
198. Li, J.; Yu, H.; Sun, Q.; Liu, Y.; Cui, Y.; Lu, Y., Growth of TiO₂ coating on wood surface using controlled hydrothermal method at low temperatures. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (16), 5046-5050.
199. Choi, Y. I.; Jeon, K. H.; Kim, H. S.; Lee, J. H.; Park, S. J.; Roh, J. E.; Khan, M. M.; Sohn, Y., TiO₂/BiOX (X=Cl, Br, I) hybrid microspheres for artificial waste water and real sample treatment under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology* **2016**, *160*, 28-42.

200. Zhang, X.; Zhang, L.; Xie, T.; Wang, D., Low-Temperature Synthesis and High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of BiOI/TiO₂ Heterostructures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (17), 7371-7378.
201. Dai, G.; Yu, J.; Liu, G., Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of p-n Junction BiOI/TiO₂ Nanotube Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (15), 7339-7346.
202. Li, Y.; Wang, J.; Liu, B.; Dang, L.; Yao, H.; Li, Z., BiOI-sensitized TiO₂ in phenol degradation: A novel efficient semiconductor sensitizer. *Chemical Physics Letters* **2011**, *508* (1), 102-106.
203. Liu, Z.; Xu, X.; Fang, J.; Zhu, X.; Li, B., Synergistic Degradation of Eosin Y by Photocatalysis and Electrocatalysis in UV Irradiated Solution Containing Hybrid BiOCl/TiO₂ Particles. *Water, Air, & Soil Pollution* **2012**, *223* (5), 2783-2798.
204. LI Hui-Quan, C. Y.-M., WU Xing-Cai, HUA Lin, HONG Wen-Shan, Structure and Properties of BiOI/TiO₂ (A) Photocatalysts with Different Bi/Ti Molar Ratios. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (08), 1985-1991.
205. Liu, Z.; Xu, X.; Fang, J.; Zhu, X.; Chu, J.; Li, B., Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (8), 3771-3778.
206. Wei, X.-X.; Cui, H.; Guo, S.; Zhao, L.; Li, W., Hybrid BiOBr-TiO₂ nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *263*, 650-658.
207. Zhao, W.-W.; Liu, Z.; Shan, S.; Zhang, W.-W.; Wang, J.; Ma, Z.-Y.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y., Bismuthoxyiodide Nanoflakes/Titania Nanotubes Arrayed p-n Heterojunction and Its Application for Photoelectrochemical Bioanalysis. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4426.
208. Wu, D.; Wang, H.; Li, C.; Xia, J.; Song, X.; Huang, W., Photocatalytic self-cleaning properties of cotton fabrics functionalized with p-BiOI/n-TiO₂ heterojunction. *Surface and Coatings Technology* **2014**, *258*, 672-676.
209. Liao, C.; Ma, Z.; Dong, G.; Qiu, J., BiOI nanosheets decorated TiO₂ nanofiber: Tailoring water purification performance of photocatalyst in structural and photo-responsivity aspects. *Applied Surface Science* **2014**, *314*, 481-489.
210. Zhang, Y.; Liu, S.; Xiu, Z.; Lu, Q.; Sun, H.; Liu, G., TiO₂/BiOI heterostructured nanofibers: electrospinning-solvothermal two-step synthesis and visible-light photocatalytic performance investigation. *Journal of Nanoparticle Research* **2014**, *16* (5), 2375.
211. Wei, X.-X.; Chen, C.-M.; Guo, S.-Q.; Guo, F.; Li, X.-M.; Wang, X.-X.; Cui, H.-T.; Zhao, L.-F.; Li, W., Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO₂-graphene composite with graphene as a nano-filler. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (13), 4667-4675.
212. Cao, X.; Lu, Z.; Zhu, L.; Yang, L.; Gu, L.; Cai, L.; Chen, J., A new family of sunlight-driven bifunctional photocatalysts based on TiO₂ nanoribbon frameworks and bismuth oxohalide nanoplates. *Nanoscale* **2014**, *6* (3), 1434-1444.
213. Ruan, L.; Liu, J.; Zhou, Q.; Hu, J.; Xu, G.; Shu, X.; Wu, Y., A flake-tube structured BiOBr-TiO₂ nanotube array heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38* (7), 3022-3028.
214. Liu, J.; Ruan, L.; Adeloju, S. B.; Wu, Y., BiOI/TiO₂ nanotube arrays, a unique flake-tube structured p-n junction with remarkable visible-light photoelectrocatalytic performance and stability. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (4), 1706-1715.
215. Chen, Y.; Xu, X.; Fang, J.; Zhou, G.; Liu, Z.; Wu, S.; Xu, W.; Chu, J.; Zhu, X., Synthesis of BiOI-TiO₂ Composite Nanoparticles by Microemulsion Method and Study on Their Photocatalytic Activities. *The Scientific World Journal* **2014**, *2014*, 8.
216. Wang, X.-j.; Yang, W.-y.; Li, F.-t.; Zhao, J.; Liu, R.-h.; Liu, S.-j.; Li, B., Construction of amorphous TiO₂/BiOBr heterojunctions via facets coupling for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *292*, 126-136.

217. Zhang, Y.; Pei, Q.; Liang, J.; Feng, T.; Zhou, X.; Mao, H.; Zhang, W.; Hisaeda, Y.; Song, X.-M., Mesoporous TiO₂-Based Photoanode Sensitized by BiOI and Investigation of Its Photovoltaic Behavior. *Langmuir* **2015**, *31* (37), 10279-10284.
218. Wang, L.; Daoud, W. A., BiOI/TiO₂-nanorod array heterojunction solar cell: Growth, charge transport kinetics and photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science* **2015**, *324*, 532-537.
219. Xue, C.; Xu, X.; Yang, G.; Ding, S., Comprehensive investigation of the reciprocity of structure and enhanced photocatalytic performance in finned-tube structured TiO₂/BiOBr heterojunctions. *RSC Advances* **2015**, *5* (124), 102228-102237.
220. Tan, X.; Li, X.; Yu, T.; Zhao, Y., Preparation and photocatalytic activity of BiOBr/TiO₂ heterojunction nanocomposites. *Transactions of Tianjin University* **2016**, *22* (3), 211-217.
221. Teng, Q.; Zhou, X.; Jin, B.; Luo, J.; Xu, X.; Guan, H.; Wang, W.; Yang, F., Synthesis and enhanced photocatalytic activity of a BiOI/TiO₂ nanobelt array for methyl orange degradation under visible light irradiation. *RSC Advances* **2016**, *6* (43), 36881-36887.
222. Li, Z.; Wang, M.; Shen, J.; Zhu, Z.; Liu, Y., Synthesis of BiOI nanosheet/coarsened TiO₂ nanobelt heterostructures for enhancing visible light photocatalytic activity. *RSC Advances* **2016**, *6* (36), 30037-30047.
223. Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, B.; Shen, Y.; Wang, M., BiOI-TiO₂ Nanocomposites for Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3* (1), 1500273.
224. Li, J.; Zhong, J.; Si, Y.; Huang, S.; Dou, L.; Li, M.; Liu, Y.; Ding, J., Improved solar-driven photocatalytic performance of BiOI decorated TiO₂ benefiting from the separation properties of photo-induced charge carriers. *Solid State Sciences* **2016**, *52*, 106-111.
225. Zhao, Y.; Huang, X.; Tan, X.; Yu, T.; Li, X.; Yang, L.; Wang, S., Fabrication of BiOBr nanosheets@TiO₂ nanobelts p-n junction photocatalysts for enhanced visible-light activity. *Applied Surface Science* **2016**, *365*, 209-217.
226. Wang, K.; Shao, C.; Li, X.; Miao, F.; Lu, N.; Liu, Y., Heterojunctions of p-BiOI Nanosheets/n-TiO₂ Nanofibers: Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Materials* **2016**, *9* (2), 90.
227. Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In *Pure and Applied Chemistry*, 1985; Vol. 57, p 603.
228. Pusztai, P.; Puskás, R.; Varga, E.; Erdőhelyi, A.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiss, J., Influence of gold additives on the stability and phase transformation of titanate nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (48), 26786-26797.
229. Wu, Y.; Yuan, B.; Li, M.; Zhang, W.-H.; Liu, Y.; Li, C., Well-defined BiOCl colloidal ultrathin nanosheets: synthesis, characterization, and application in photocatalytic aerobic oxidation of secondary amines. *Chemical Science* **2015**, *6* (3), 1873-1878.
230. Lee, W. W.; Lu, C.-S.; Chuang, C.-W.; Chen, Y.-J.; Fu, J.-Y.; Siao, C.-W.; Chen, C.-C., Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic activity, and degradation mechanisms. *RSC Advances* **2015**, *5* (30), 23450-23463.
231. Long, C.; Chang, Q.; Fan, H., Differences in nature of electrical conduction among Bi₄Ti₃O₁₂-based ferroelectric polycrystalline ceramics. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 4193.
232. Jaeger, D.; Patscheider, J., A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2012**, *185* (11), 523-534.
233. Kang, S.; Pawar, R. C.; Pyo, Y.; Khare, V.; Lee, C. S., Size-controlled BiOCl-RGO composites having enhanced photodegradative properties. *Journal of Experimental Nanoscience* **2016**, *11* (4), 259-275.
234. Song, J.-L.; Ma, H.-J.; Jia, H.; Wang, R.-F.; Dong, Z.-P., Facile Synthesis of Amorphous Bi-Doped TiO₂ and Its Visible Light Photocatalytic Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2017**, *17* (8), 5318-5326.

235. Li, H.; Liu, J.; Qian, J.; Li, Q.; Yang, J., Preparation of Bi-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, 35 (9), 1578-1589.
236. Xu, X. G.; Ding, X.; Chen, Q.; Peng, L. M., Modification of electronic, optical, and magnetic properties of titanate nanotubes by metal intercalation. *Physical Review B* **2007**, 75 (3), 035423.
237. Hu, J.; Fan, W.; Ye, W.; Huang, C.; Qiu, X., Insights into the photosensitivity activity of BiOCl under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 158-159, 182-189.
238. Myung, Y.; Wu, F.; Banerjee, S.; Park, J.; Banerjee, P., Electrical conductivity of p-type BiOCl nanosheets. *Chemical Communications* **2015**, 51 (13), 2629-2632.
239. Guan, M.; Xiao, C.; Zhang, J.; Fan, S.; An, R.; Cheng, Q.; Xie, J.; Zhou, M.; Ye, B.; Xie, Y., Vacancy Associates Promoting Solar-Driven Photocatalytic Activity of Ultrathin Bismuth Oxychloride Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (28), 10411-10417.
240. Sun, L.; Xiang, L.; Zhao, X.; Jia, C.-J.; Yang, J.; Jin, Z.; Cheng, X.; Fan, W., Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOI/BiOCl Heterojunctions: Key Role of Crystal Facet Combination. *ACS Catalysis* **2015**, 5 (6), 3540-3551.
241. Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A., Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials* **2013**, 12, 798.
242. Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angewandte Chemie* **2011**, 123 (9), 2181-2185.
243. Orman, R. G.; Holland, D., Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **2007**, 180 (9), 2587-2596.
244. Pillep, B.; Behrens, P.; Schubert, U.-A.; Spengler, J.; Knözinger, H., Mechanical and Thermal Spreading of Antimony Oxides on the TiO₂ Surface: Dispersion and Properties of Surface Antimony Oxide Species. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (44), 9595-9603.
245. Zhou, J.; Zhao, H.; Li, L.; Tian, M.; Han, J.; Zhang, L.; Guo, L., One-Step Synthesis and Flame Retardancy of Sheaf-Like Microcrystal Antimony Oxychloride. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11 (10), 8504-8509.
246. Chen, X. Y.; Huh, H. S.; Lee, S. W., Hydrothermal synthesis of antimony oxychloride and oxide nanocrystals: Sb₄O₅Cl₂, Sb₈O₁₁Cl₂, and Sb₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181 (9), 2127-2132.
247. Yang, W. J.; Tang, M. T.; Jin, S. M., Thermal decomposition kinetics of antimony oxychloride in air. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2002**, 12 (1), 156-159.
248. Zimbone, M.; Cacciato, G.; Spitaleri, L.; Egdel, R. G.; Grimaldi, M. G.; Gulino, A., Sb-Doped Titanium Oxide: A Rationale for Its Photocatalytic Activity for Environmental Remediation. *ACS Omega* **2018**, 3 (9), 11270-11277.

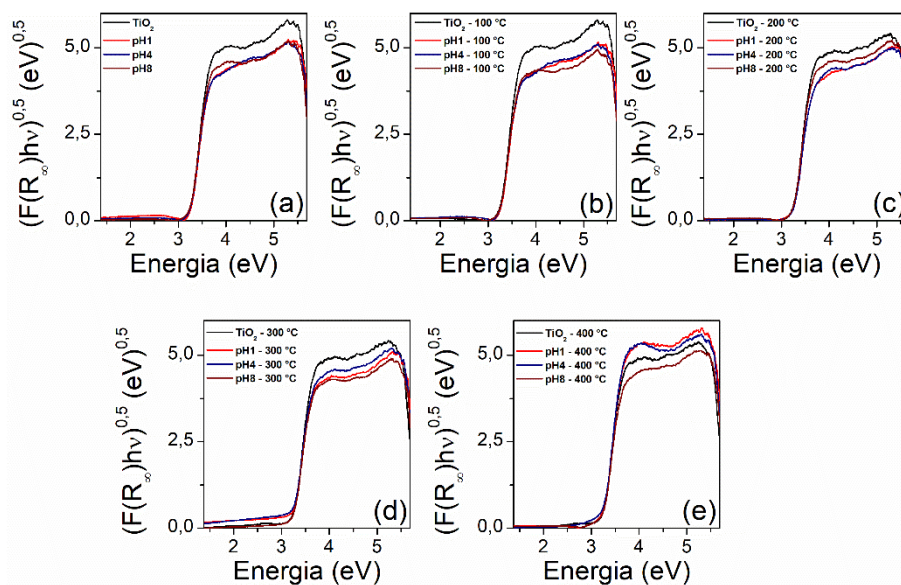
MELLÉKLETEK



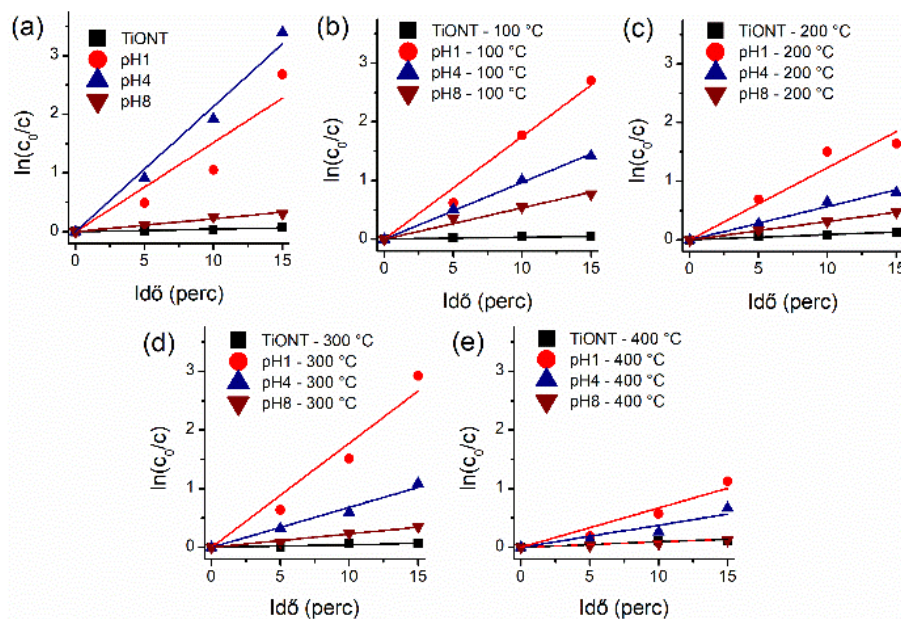
1. melléklet A kiindulási TiO₂ (a), valamint a különböző pH értékeken előállított Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek UV-látható spektrumainak Tauc ábrázolása hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).

Minták	Tiltott sáv szélesség (eV)			
	TiO ₂	pH = 1	pH = 4	pH = 8
Hőkezelés előtt	3,36	3,04	3,08	3,04
100 °C	3,37	3,12	3,04	3,12
200 °C	3,28	3,10	3,10	3,11
300 °C	3,28	3,02	3,00	2,98
400 °C	3,25	3,13	3,20	3,18

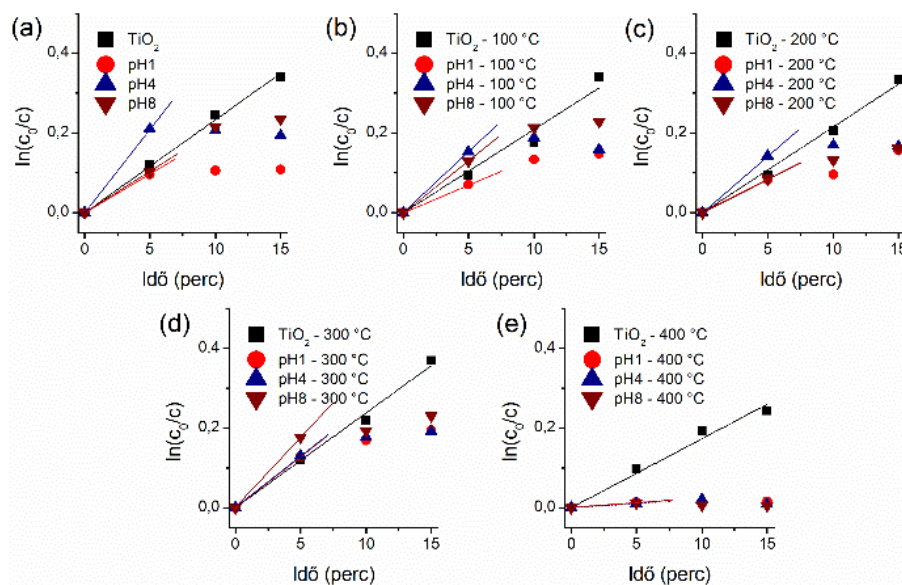
2. melléklet Az egyes Sb_xO_yCl_z/TiO₂ rendszerek tiltott sáv szélességei



3. melléklet A kiindulási TiO_2 (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek UV-látható spektrumainak Tauc ábrázolása hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).



4. melléklet A kiindulási TiO_2 (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek metilnarancs festékbontási görbéinek linearizált alakja hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).



5. melléklet A kiindulási TiO_2 (a), valamint a különböző pH értékeken előállított $\text{Sb}_x\text{O}_y\text{Cl}_z/\text{TiO}_2$ rendszerek metilnarancs festékbontási görbéinek linearizált alakja hőkezelés előtt, valamint 100-400 °C-os hőkezelések után (b-e).